DIREKTE BESTIMMUNG DER PRIMÄRPRODUKTE DER ELEMENTARREAKTIONEN ZWISCHEN SAUERSTOFFATOMEN UND ALKINEN, ALKENEN UND METHYLAMIN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von

Bernd Blumenberg
aus Harlingerode

Göttingen 1975

DIREKTE BESTIMMUNG DER PRIMÄRPRODUKTE DER ELEMENTARREAKTIONEN ZWISCHEN SAUERSTOFFATOMEN UND ALKINEN, ALKENEN UND METHYLAMIN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von
Bernd Blumenberg
aus Harlingerode

Göttingen 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. H. Gg. Wagner

Korreferent: Prof. Dr. O. Glemser

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Oktober 1975

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Gg. Wagner, danke ich sehr für die Anregung und Förderung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Dres. h.c. W. Jost möchte ich für das freundliche Interesse an den vorliegenden Untersuchungen danken.

Herrn Dr. K. Hoyermann bin ich für zahlreiche, fruchtbare Diskussionen und Vorschläge zu Dank verpflichtet.

Frl. R. Sievert und Herrn K.J. Dörge danke ich für die Mitarbeit bei den Vorbereitungen einiger Messungen.

Den Angehörigen der Werkstätten unter der Leitung der Herren K. Baumbach, W. Knorr und H. Nolte gilt mein Dank für die stets erwiesene Unterstützung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0068

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Experimentelle Anordnung	
1.	Reaktionskammer und Pumpstand	3
2.	Gaseinlaßsystem	6
3.	Reaktoren	7
3.1	Gekreuzte Freistrahlen	8
3.2	Laval-Düsen-Reaktor	12
4.	Massenspektrometrische Analyse	21
5.	Modulierte Atomerzeugung und phasenempfindliche Verstärkung	24
6.	Gasdosierung	31
7.	Reinheit der Gase	32
8.	Ausführung der Messungen	32
III.	H + NO_2 als Testreaktion	34
IV.	Ergebnisse und Diskussion	
1.	Die Reaktionen von Sauerstoffatomen mit Alkinen	41
1.1	Die Reaktion O + C_2H_2 (Äthin)	41
1.1.1	Meßergebnisse	42
1.1.2	Diskussion	45
1.2	Die Reaktion O + C_3H_4 (Propin)	52
1.2.1	Meßergebnisse	52
1.2.2	Diskussion	54
1.3	Die Reaktion O + C_4H_6 (Butin-1)	59

Seite

1.3.1 Meßergebnisse 59

1.3.2 Diskussion 61

1.4 Die Reaktion O + C_4H_6 (Butin -2) 64

1.4.1 Meßergebnisse 64

1.4.2 Diskussion 66

1.5 Mechanismus der Reaktion O + R_1-C≡C-R_2 67

2. Die Reaktionen von Sauerstoffatomen mit Alkenen

2.1 Die Reaktion O + C_2H_4 (Äthen) 69

2.1.1 Meßergebnisse 69

2.1.2 Diskussion 71

2.2 Die Reaktion O + C_3H_6 (Propen) 72

2.2.1 Meßergebnisse 72

2.2.2 Diskussion 74

2.3 Die Reaktion O + C_4H_8 (Buten -1) 77

2.3.1 Meßergebnisse 77

2.3.2 Diskussion 79

2.4 Mechanismus der Reaktionen O + H_2C=CHR 81

3. Die Reaktion O + CH_3NH_2 82

3.1 Meßergebnisse 83

3.2 Diskussion 84

V. Zusammenfassung 86

VI. Anhang

1. Verzeichnis der benutzten Bildungsenthalpien 88

VII. Literaturverzeichnis 89

I. Einleitung

Die direkte Bestimmung der Primärprodukte aus Reaktionen von Sauerstoffatomen mit Kohlenwasserstoffen kann entscheidend zur Aufklärung von Verbrennungsprozessen beitragen, weil zur quantitativen Erfassung der darin ablaufenden komplexen chemischen Vorgänge, neben den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten, die Kenntnis der Produkte jeder einzelnen Reaktion benötigt wird. Darüberhinaus ist die isolierte Messung der Elementarschritte von grundsätzlichem Interesse für das Verständnis chemischer Reaktionen.

Kinetische Untersuchungen in Strömungssystemen eignen sich zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten, instabiler Zwischenprodukte und stabiler Endprodukte von Atom-Molekül- und Radikal-Molekülreaktionen. Die unabhängige Variation der Überschußverhältnisse, der zeitaufgelöste Nachweis der gebildeten Radikale und die Bestimmung der Stöchiometrie erlauben es, einige Schlüsse über die Bildung der Primärprodukte in Elementarreaktionen zu ziehen.[1)]

In den letzten Jahren versuchten einige Arbeitsgruppen[2-5)], die Produkte des ersten Schrittes einiger Reaktionen direkt zu bestimmen. Das Gemeinsame der verschiedenen experimentellen Anordnungen war die Benutzung gekreuzter Freistrahlen als Reaktor, der niedrige Druck in der Reaktionszone und der massenspektrometrische Nachweis der Reaktionsprodukte. Allerdings konnte der Einfluß

der Wand als effektiver dritter Stoßpartner nicht vollkommen ausgeschlossen werden.
Aus diesem Grund erschien es sinnvoll, die Untersuchungen in verschiedenen experimentellen Anordnungen auszuführen. Es wurden gekreuzte und konzentrische Freistrahlen als Reaktoren benutzt. Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte über ein Molekularstrahlabsaugsystem mit einem Massenspektrometer.
Es wurden Reaktionen von Sauerstoffatomen mit Gliedern einer homologen Reihe (Äthin, Propin, Butin-1, Butin-2 bzw. Äthen, Propen, Buten-1) und eines isoelektronischen Systems (Äthan, Methylamin) untersucht. Auf diese Weise sollten möglichst allgemeingültige Aussagen zu gewinnen sein.

II. Experimentelle Anordnung

Eine wandfreie Reaktionszone, ein möglichst niedriger Umgebungsdruck, genügend hohe Dichten der Reaktanden im Reaktor und ein hochempfindlicher Nachweis der gebildeten Produkte mit entsprechender zeitlicher Auflösung waren die Anforderungen, die es zu erfüllen galt, um Primärprodukte aus Elementarreaktionen in der Gasphase direkt zu bestimmen.

1. Reaktionskammer und Pumpstand

Das Herzstück der Anlage (s.Abb. 1), von K.Hoyermann und H.Jander entworfen, ist die quaderförmige Reaktionskammer (26x22x20cm), die aus Edelstahl gefertigt ist. Das Gaseinlaßsystem (s. 2) ist über einen Klammerflansch KF (NW 150mm) angekoppelt und ragt 100mm in die Reaktionskammer hinein. In der verlängerten Längsachse des Gaseinlaßsystems befindet sich, 187mm von der Ebene des Flansches KF entfernt, die Öffnung der kegelförmigen Molekularstrahldüse (s. 3.1), über die die Probennahme zur massenspektrometrischen Analyse erfolgt. Die Düse ist über eine Grundplatte, gedichtet mit einem Rundschnurring (15x3), mit der Wandung des Ionenquellenraumes verbunden. Zur Vergrößerung des Pumpraumes in der Reaktionskammer und zur Vermeidung der Reflexion des ausströmenden Gases wurde dem Ionenquellenraum, das aus Abb. 1 ersichtliche Profil gegeben.

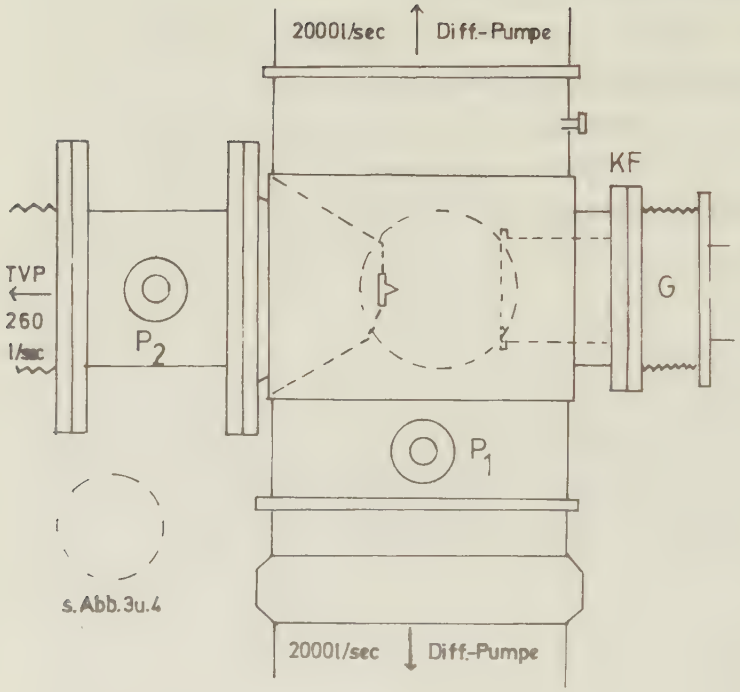

Abb. 1: Reaktionskammer

Die Ionenquelle ist senkrecht zur Zeichenebene eingebaut, so daß die gebildeten Ionen in die gleiche Richtung nach hinten zum Trennrohr des Massenspektrometers beschleunigt werden. Ionenquelle und Trennrohr sind über je einen goldringgedichteten 12-Lochflansch mit dem Gehäuse verbunden.

Über zwei Absaugstutzen (Ø = 250mm) wird die Reaktions-

kammer nach oben und unten durch zwei Quecksilberdiffusionspumpen (Leybold, Quick 2002) mit einer Saugleistung von je 2000 l/sec evakuiert. Vorvakuumseitig sorgt je eine Quecksilberdampfstrahlpumpe (Leybold, Hg45) für hohe Saugleistung bei großem Gasanfall. Als gemeinsame Vorpumpe dient eine Ölrotationspumpe (Brand RD 30) mit einer Saugleistung von $30 m^3/h$. Eine Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff zwischen Dampfstrahlpumpen und der Rotationspumpe hält gegen die Pumprichtung diffundierendes Öl zurück. Zwischen den Quecksilberdiffusionspumpen und der Reaktionskammer sind frigengekühlte Dampfsperren eingebaut. Auf diese Weise ist ein Enddruck in der Reaktionskammer, ohne Gaseinlaß, von 8×10^{-5} Torr erreichbar. Die Druckmessung erfolgt an der Stelle P_1 mit einem Ionisationsmanometer nach Penning (Leybold, Penningvac P 9140). Der Ionenquellenraum wird von einer Turbomolekularpumpe (Fa. Pfeiffer TVP 900 S) ausgepumpt. Die Pumpe ist über einen Federkörper und ein T-Stück zur Aufnahme der Druckmeßröhre P_2 (Penningvac PM 40) an den Ionenquellenraum angeflanscht. Der Durchmesser des Saugstutzens beträgt 150mm. Die Dichtung erfolgt mittels UHV-Dichtscheiben aus Aluminium. Der erreichbare Enddruck im Ionenquellenraum beträgt 10^{-8} Torr.
Als Vorpumpe wird eine Ölrotationspumpe (Leybold D 30), Saugleistung $30 m^3/h$, verwendet. Zur Erhöhung der Saugleistung und zur Kondensation des vorvakuumseitig ausgestoßenen Getriebeöls der Turbomolekularpumpe ist in

die Vorvakuumleitung eine Kühlfalle eingebaut. (Kühlmittel: flüssiger Stickstoff)
Die Turbomolekularpumpe hat den Vorteil eines treibmittelfreien Restgasspektrums. Außerdem wird ihr Saugvermögen nicht durch Knicke und Kühlfallen zwischen Rezipienten und Pumpe herabgesetzt. Nachteilig haben sich die Vibrationen der Pumpe ausgewirkt, die trotz des eingebauten Federkörpers Schwingungen auf die Apparatur übertragen, so daß Messungen in der Hochauflösung des Massenspektrometers nicht möglich waren.

2. Gaseinlaßsystem

Ein zylindrischer Hohlkörper aus Messing, Innendurchmesser: 90mm, Länge: 280mm, mit auswechselbaren Endplatten dient zur Aufnahme der verschiedenen Strömungssysteme und Glasrohre. (Abb. 2)

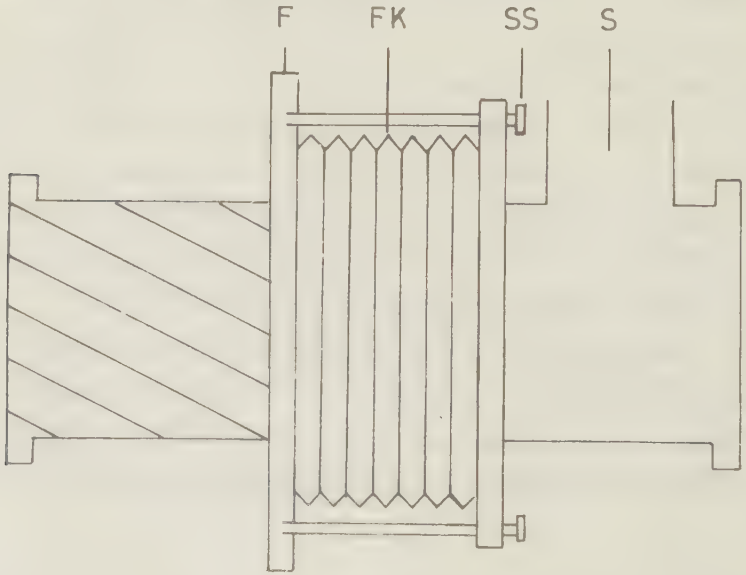

Abb. 2: Gaseinlaßsystem

Der Innenraum kann über den Saugstutzen S (Ø = 50mm) mit einer Rotationspumpe (Leybold, S 400), Saugleistung 400m^3/h, evakuiert werden. Das Gaseinlaßsystem wird über den Flansch F (lichte Weite 150mm) mit der Reaktionskammer verbunden. Es kann nach erfolgtem Einbau mit Hilfe des Federkörpers FK und der Stellschrauben SS 10mm koaxial verschoben und um eienen Winkel von 12° geschwenkt werden. Der in Abb. 2 schraffierte Teil befindet sich in der Reaktionskammer.

3. Reaktoren

Zur Bildung der Reaktionszone unter wandfreien Bedingungen und bei niedrigem Umgebungsdruck (10^{-2}bis 10^{-4} Torr) wurden gekreuzte Freistrahlen benutzt. Zusätzlich wurde eine weitere Technik zur Bestimmung der Primärprodukte von Elementarreaktionen erprobt: Die Reaktanden werden in einer Laval-Düse konzentrisch gemischt und als Überschallstrahl expandiert.

Die Sauerstoffatome werden für beide Reaktortypen in einer elektrodenlosen Mikrowellenentladung von molekularem Sauerstoff, in einigen Fällen auch Stickstoffmonoxid, in hoher Inertgasverdünnung (97 - 99,5% Helium oder Argon) erzeugt. Die Entladung erfolgt in einem $\lambda/4$ - Resonator [6] bei Ausgangsleistungen des Mikrowellengenerators (Bosch Elektronik Gmbh, Radarmed) von ungefähr 100 Watt.

3.1 Gekreuzte Freistrahlen

Die Reaktanden wurden in dieser Anordnung in ähnlicher Weise, wie von M.GEHRING, K.HOYERMANN, H.Gg.WAGNER und J.WOLFRUM [3] beschrieben, zur Reaktion gebracht.

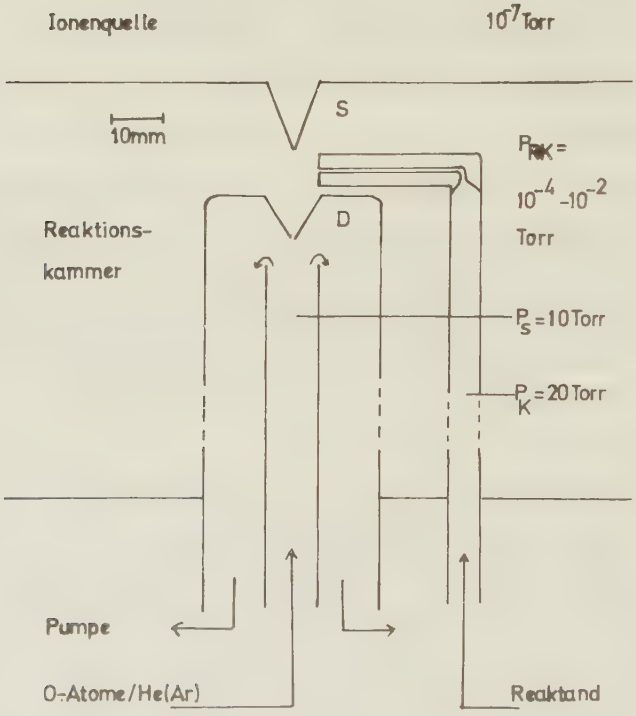

Abb. 3: Gekreuzte Freistrahlen

Die kegelförmige Molekularstrahldüse D (Höhe 8mm, Öffnungswinkel 60°, Durchmesser der Öffnung 0,2mm) wird von dem O/O_2/He - Gemisch bei einem Druck von P_S = 10 Torr angeströmt. Bei der Expansion auf einen Druck von 10^{-3} Torr in der Reaktionskammer bildet sich ein Freistrahl aus, dessen mittlere Geschwindigkeit ungefähr 1500m/sec beträgt. Die schwerere Komponente (O - Atome) wird dabei nahezu auf die Geschwindigkeit der leichteren (He) beschleunigt und entlang der Strahlachse im Verhältnis der Wurzeln aus den Molekulargewichten konzentriert. [7] Die Teilchendichte nimmt mit dem Quadrat des Abstandes von der Strahlquelle ab. [8] Nach nochmaligem Ausblenden durch den Skimmer S aus Edelstahl (Höhe 13mm, Spitzenwinkel 42°) erreicht der Freistrahl die Ionenquelle des Massenspektrometers. Höhe und Spitzenwinkel des Skimmers erfüllen nach Messungen an Molekularstrahlen [9,10] die Bedingungen, um die Probenahme aus dem Kern des Freistrahls frei von Verdichtungsstößen bei hoher Intensität erfolgen zu lassen.

Mit Hilfe der in II.2. beschriebenen Justiereinrichtung konnte eine starke Fokussierung des O - Atom - Strahls nachgewiesen werden. Die Divergenz des Strahls betrug ungefähr 3°.

Ein Maß für die Güte des Molekularstrahlabsaugsystems ist das Verhältnis der relativen Empfindlichkeiten von O-Atomen [E(O)] zu O_2- Molekülen [$E(O_2)$]. [11] E (O) ist

die Zunahme der Massenlinie bei m/e= 16 beim Einschalten der Mikrowellenentladung. Entsprechend ist E (O_2) die Abnahme der Massenlinie m/e= 32 multipliziert mit dem Faktor 2, weil aus jedem dissoziierten O_2- Molekül zwei O-Atome entstehen. Bei einer Ionisierungsenergie von 29,5 eV und einer SEV - Betriebsspannung von 2kV erhielt man die in Tabelle 1 aufgeführten Werte. Darin bedeuten: UG = Untergrund, -E = Mikrowellenentladung ausgeschaltet, +E = Mikrowellenentladung eingeschaltet und die Intensitätsangaben beziehen sich auf ein Ausgangssignal des Massenspektrometers von 0,3V = 100 (empfindlichste Stufe 0,01V).

Tabelle 1:

m/e	UG	$+O_2$,-E	$+O_2$,+E
16	0	0,3	85,0
32	3,0	65,0	40,0

Es wurde ein O_2/He-Gemisch verwendet mit einem O_2-Anteil von 0,75%. Das Verhältnis O_2(Strahl) zu O_2(Untergrund) beträgt unter diesen Bedingungen 21,5. Man erhält $E(O)/E(O_2)$ = 1,7 , was nach Angaben über die relativen Ionisierungsquerschnitte [12] der höchste erreichbare Wert ist.

Diese Ergebnisse lassen auf einen stark fokussierten Freistrahl schließen, der frei vom Wandeinfluß die Ionenquelle erreicht. Sauerstoffatome lassen sich auf

diese Weise bis zu einem Molenbruch von 3×10^{-5} nachweisen.

Für Wasserstoffatome wurde unter gleichen Bedingungen gefunden: $E(H)/E(H_2) = 0{,}4$.

Der O-Atom-Strahl wird senkrecht von einem Freistrahl des stabilen Reaktanden gekreuzt. Dieser Strahl wird durch Expansion des reinen Gases von 30 auf 10^{-3} Torr über eine Glaskapillare vom 0,4mm Innendurchmesser erzeugt. Seine Divergenz beträgt etwa 120°, und die mittlere Geschwindigkeit, abhängig vom Molekulargewicht, liegt ungefähr bei 600m/sec. [13)]

Um reaktive von elastischer Streuung zu trennen, wurde die Abnahme des O-Atom-Signals beobachtet, indem entweder Argon oder Propin über die Kapillare K zugegeben wurden. Beide Teilchen haben die gleiche Masse, so daß der elastische Streuquerschnitt nicht zu unterschiedlich sein sollte.

Durch die rein elastische Streuung mit Argon nahm der Ionenstrom für m/e= 16 (O-Atome) um 69% ab. Streuung mit gleichen Mengen C_3H_4 ergab 95% Abnahme, so daß man annehmen kann, daß ein Teil der O-Atome chemisch reagiert haben.

Der stabile Reaktand lag in einem Überschuß von 100-300 vor, so daß kein Umsatz durch Abnahme der entsprechenden Massenlinien zu beobachten war. Auch die Produktbildung bewegte sich für die langsameren der untersuchten Reaktionen - $k(300°K)$ $10^{11} cm^3/Mol\ sec$ - an der Nachweisgrenze.

Der Nachweis der gebildeten Produkte kann bei Untersuchungen in gekreuzten Freistrahlen dadurch erschwert werden, daß die Kinematik des Streuprozesses zum Tragen kommt, d.h. es ist möglich, daß die Reaktionsprodukte zum Teil nicht in die Ionenquelle gelangen. Die Winkelverteilung der gebildeten Teilchen kann außerdem die Angaben über den relativen Anteil verschiedener Reaktionskanäle verfälschen.
Um diese Nachteile zu vermeiden, erfolgte die Probenahme möglichst nahe am Streuzentrum.

3.2 Der Laval - Düsen - Reaktor

Wenn man die Reaktionspartner in konzentrischen Freistrahlen mischt, kann man die Schwierigkeiten umgehen, die bei Reaktionen in gekreuzten Freistrahlen durch die Winkelverteilung der gebildeten Produkte entstehen. Die Reaktion sollte bei möglichst hoher Dichte erfolgen, um relativ große Umsätze zu erzielen. Zur Vermeidung von Folgeprodukten muß dann durch Expansion eine Beschleunigung und Abkühlung des Strahls erfolgen, so daß die Reaktion eingefroren wird.
Aus diesem Grund endet das Strömungssystem, in dem die O-Atome in oben beschriebener Weise aus Mischungen von 1-3% Sauerstoff in Helium bei 2-7,5 Torr erzeugt werden, als Laval-Düse (Abb. 4) mit einem inneren Durchmesser an der engsten Stelle von 4mm. Da ohne vorheriges Abpumpen direkt in die Reaktionskammer RK ($P_{RK} = 10^{-2}$ Torr)

expandiert wird, können nur geringe Gasmengen, 2-10cm^3/sec Helium, durchgesetzt werden. Das führt zu relativ kleinen Strömungsgeschwindigkeiten vor der Düse, ungefähr 1,5m/sec, verglichen mit 50m/sec im Strömungssystem des Molekularstrahlabsaugsystems.

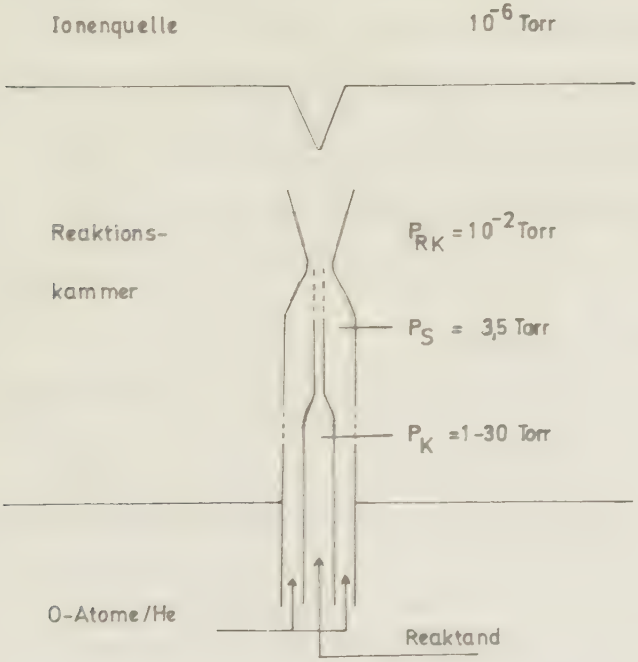

Abb. 4: Laval - Düsen - Reaktor

Der stabile Reaktand wird koaxial über eine Kapillare (Ø = 0,4mm) zugemischt. Die Kapillare war von der engsten Stelle der Düse aus bis zu deren Beginn 8mm

stromaufwärts verschiebbar. Je nach Reaktivität wurde der Mischungspunkt und der Druck vor der Kapillare (P_K = 1-30 Torr), und somit die Strömungsmenge des Reaktanden (0,02-0,6cm^3/sec), festgelegt.
Der Druck P_S wurde mit einem verkürzten, quecksilbergefüllten U-Rohr-Manometer und P_K mit einer Membran--Druckmeßdose (Fa. Leybold) gemessen.
Zur Abschätzung der Zeit, die ein Teilchen vom Eintritt in die Laval-Düse bis zur Probenahme durch den Ionenquellenskimmer benötigt, und wieviele Stöße es dabei mit anderen Teilchen erleidet, wurde die Strömung durch die in Abbildung 5 maßstabsgerecht wiedergegebene Düse nach PRANDTL [14] und OSWATITSCH [15] eindimensional behandelt.
Im konvergenten Teil der Düse erfolgt eine Beschleunigung des Gases bis auf Schallgeschwindigkeit, die im engsten Querschnitt erreicht wird. Der Stromfadenquerschnitt hat hier ein Minimum und nimmt dann wieder zu, so daß zur Erzielung von Überschallgeschwindigkeit der Düsenquerschnitt sich wieder erweitern muß.
Da Helium bei allen Versuchen in hohem Überschuß vorlag, wurde allen Berechnungen ein reiner Heliumstrom zugrundegelegt.
Für die isentropische Strömung ergibt sich für die höchste erreichbare Geschwindigkeit w_{max} bei Expansion auf den Druck P = 0 :

(1)
$$w_{max} = \frac{2\varkappa}{\varkappa-1}\left(\frac{P_1}{\rho_1}\right)^{1/2}$$

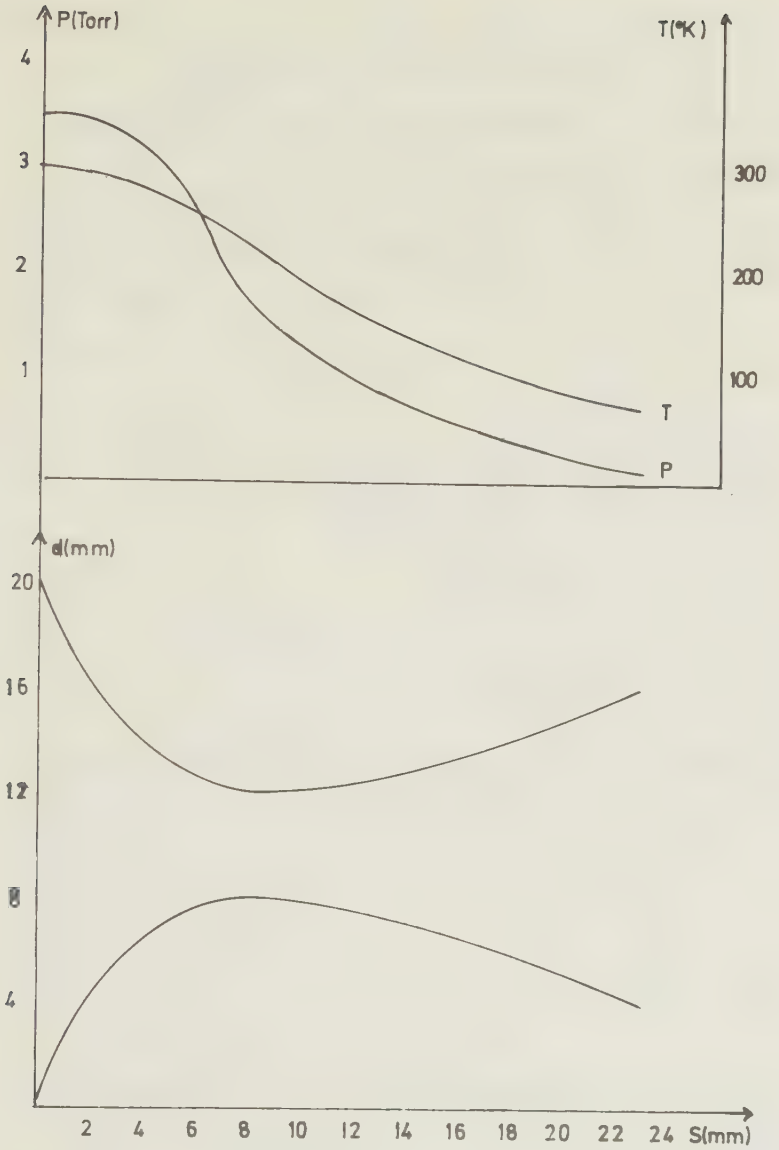

Abb. 5: Verwendete Laval - Düse (maßstabsgetreu) und Druck- und Temperaturverlauf längs der Stromachse

In (1) bedeuten: $\varkappa = c_P/c_V = 1{,}67$; P_1 = Druck vor der Düse; ϱ_1 = Dichte des Gases vor der Düse. Mit $P_1 = 3{,}5$ Torr = 465,13 Nm^2 und $\varrho_1 = 8{,}19 \cdot 10^{-4}$ kg/m^3 folgt $w_{max} = 1683$m/sec.

Für jedes Expansionsverhältnis P/P_1 läßt sich nach (2) eine zugehörige Geschwindigkeit berechnen.

$$(2) \qquad w = \left(\frac{2\varkappa}{\varkappa-1} \cdot \frac{P}{\varrho_1} \left[1 - \left(\frac{P}{P_1} \right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} \right] \right)^{1/2}$$

Im engsten Querschnitt der Düse werden die sogenannten kritischen Zustandsgrößen " erreicht.(P", T" , w")

$$(3) \qquad P'' = P_1 \left(\frac{2}{\varkappa+1} \right)^{\frac{\varkappa}{\varkappa-1}}$$

$$(4) \qquad w'' = \left(\frac{2\varkappa}{\varkappa+1} \cdot \frac{P_1}{\varrho_1} \right)^{1/2}$$

Zu jedem Druck P läßt sich die zugehörige Temperatur(5), Dichte(6) und Machzahl(7) berechnen.

$$(5) \qquad \frac{T}{T_1} = \left(\frac{P}{P_1} \right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}$$

$$(6) \qquad \left(\frac{\varrho}{\varrho_1} \right) = \left(\frac{P}{P_1} \right)^{\frac{1}{\varkappa}}$$

$$(7) \qquad M^2 = \frac{2}{\varkappa-1} \left[\left(\frac{P_1}{P} \right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} - 1 \right] .$$

Für eine Expansion auf den Druck P_2 = 0,1 Torr hinter der Düse, sind die in Tabelle 2 wiedergegebenen Werte aus den oben angegebenen Formeln berechnet. Der Druck P_2 = 0,1 Torr ist geschätzt; denn der Druck unmittelbar hinter der Düse direkt vor dem Ionenquellenskimmer ist sicher höher als der Umgebungsdruck in der Reaktionskammer gemessen an der Druckmeßstelle P_1 (s. Abb.1)

Tabelle 2:

	P(Torr)	T(°K)	(kg/m^3)	w(m/sec)	M
1	3,5	300	$8{,}19 \cdot 10^{-4}$	1,5	0
"	1,7	225	$5{,}32 \cdot 10^{-4}$	841	1
2	0,1	72	$0{,}97 \cdot 10^{-4}$	1466	3,1

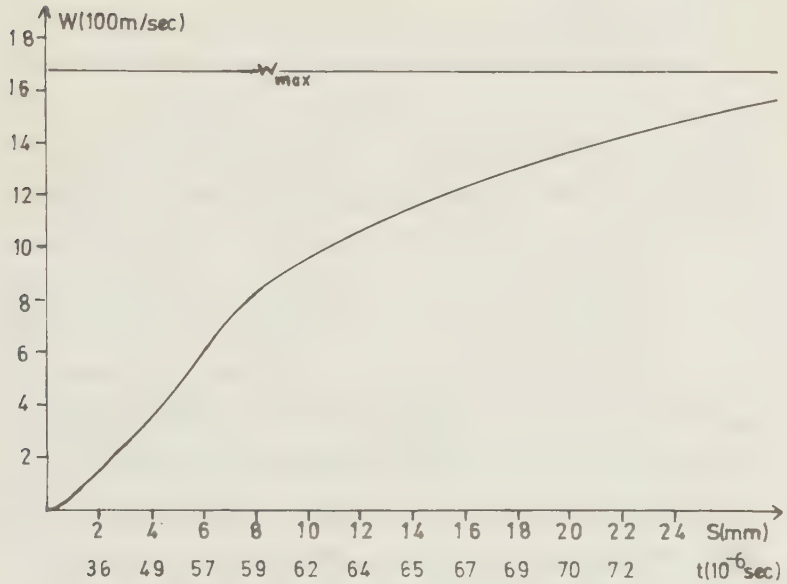

Abb. 6: Mittlere Geschwindigkeit w als Funktion des Abstandes und der Zeit in der Laval - Düse

Druck- und Temperaturverlauf längs der Stromachse sind in Abb. 5 oberhalb der Düse eingezeichnet. Aus dem Druckverlauf (Abb. 5) und unter Anwendung von (2) ergibt sich der in Abb. 6 gezeigte Geschwindigkeitsverlauf.

Zur Abschätzung der Zeit, die von einem Teilchen benötigt wird, um vom Anfang der Düse bis zur Spitze des Ionenquellenskimmers zu gelangen, wurde aus Abb. 6 eine Zeitskala bestimmt, indem für eine Abstandsdifferenz Δs = 1mm jeweils eine Durchschnittsgeschwindigkeit angenommen wurde.

Tabelle 3:

s(mm)	1	2	3	4	5	6	7	8
t(10^{-5}sec)	3,57	4,33	4,86	5,21	5,46	5,65	5,80	5,93

s(mm)	9	10	11	12	13	14	15	16
t(10^{-5}sec)	6,04	6,15	6,25	6,35	6,44	6,53	6,62	6,70

s(mm)	17	18	19	20	21	22	23	28
t(10^{-5}sec)	6,78	6,86	6,94	7,01	7,08	7,15	7,22	7,56

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß die engste Stelle der Düse nach $5{,}93 \cdot 10^{-5}$sec, das Ende der Düse nach $7{,}22 \cdot 10^{-5}$sec und die Stelle der Probenahme nach $7{,}56 \cdot 10^{-5}$sec erreicht ist.

Die Zahl der Stöße Z der Gasmoleküle untereinander wurde nach (8) berechnet:

8) $$Z = 2^{1/2} \cdot \frac{nN}{V} \cdot \pi d^2 \, (w^2)^{1/2}$$

Die Teilchenzahldichte $\frac{nN}{V}$ wurde berechnet unter der Annahme von Durchschnittswerten für Druck und Temperatur (aus Abb. 5) für $\Delta s = 2mm$. Für den gaskinetischen Wirkungsquerschnitt wurde ein konstanter Wert $\pi d^2 = 11{,}34 \cdot 10^{-20} m^2$ eingesetzt.[16] Für $(w^2)^{1/2}$ wurden die Werte nach (9) eingesetzt.

9) $$w^2 = \frac{3RT}{M}$$ (R = molare Gaskonstante, M = Molmasse)

Diese mittlere Geschwindigkeit gilt nur für ein ruhendes Gas und mit einer Geschwindigkeitsverteilung nach MAXWELL. Im Laval - Düsenstrahl mit einer engeren, zu höheren Werten verschobenen Geschwindigkeitsverteilung und gerichteter Bewegung ist der Mittelwert der Relativgeschwindigkeit sicher kleiner, so daß die Abschätzung für die Zahl der Stöße nur eine obere Grenze darstellen kann.

Im konvergenten Teil der Düse beträgt die Zahl der Stöße 1400 gegenüber 100 im divergenten Teil (s. Tab.4). Dieses Verhältnis sollte sich auch nicht wesentlich ändern, wenn man eine korrigierte Relativgeschwindigkeit einsetzt. Die Zahl der reaktiven Stöße ist kleiner, denn die Reaktionspartner liegen nur in Molenbrüchen

von $5 \cdot 10^{-3}$ bis 0,15 vor. Bei der Abschätzung der Zahl der Stöße ist nicht die Zeit, die zur Mischung der Reaktanden benötigt wird, berücksichtigt, so daß die Zahl der Stöße, die ein gebildetes Teilchen bis zu seinem Nachweis erhält, auch aus diesem Grund unter den angegebenen Werten liegt.

Tabelle 4:

s	T(°K)	P(Torr)	$(w^2)^{1/2}$[m/sec]	$t(10^{-5}$sec)	Z
0 - 2	297	3,46	1360	4,33	1062
2 - 4	286	3,29	1336	0,88	209
4 - 6	267	2,80	1290	0,44	92
6 - 8	240	2,10	1224	0,28	46
8 -10	210	1,45	1144	0,22	27
10 -12	175	1,10	1045	0,20	20
12 -14	150	0,86	967	0,18	15
14 -16	130	0,65	900	0,17	12
16 -18	110	0,47	828	0,16	9
18 -20	90	0,35	757	0,15	7
20 -23	80	0,17	706	0,21	5
23 -28	72	0,10	670	0,34	5

Wenn man den Einfluß von Verdichtungsstößen vermeidet,[17] was durch die Wahl des Druckverhältnisses und die Art der Probenahme gewährleistet sein sollte, so folgt, daß im divergenten Teil die Reaktionen weitgehend eingefroren sind.(s. auch III.)

4. Massenspektrometrische Analyse

Das verwendete Massenspektrometer (Typ CH 5, VARIAN-MAT), ist ein einfach fokussierendes Gerät mit einem 90° Sektorfeld und einem Ablenkradius von 21cm. Die handelsübliche Ionenquelle wurde eigens für diese Apparatur modifiziert, indem die Ionisationskammer so erweitert wurde, daß der Molekularstrahl sich ungehindert in Richtung Hochvakuumpumpe ausbreiten kann.

Die Ionisation erfolgt durch Elektronenstoß. Die Elektronenenergie ist von 70eV umschaltbar auf einen variablen Bereich (4,5-29,5eV), der u.a. zur Messung von Erscheinungspotentialen dient.

Die Hochauflösung des Gerätes ließ sich aus den in II.1 genannten Gründen nicht ausnutzen. Da jedoch der Ionisierungsquerschnitt für unterschiedliche Substanzen verschiedenartig von der Ionisierungsenergie abhängt, kann man durch Variation der Elektronenenergie auch in der Niederauflösung Gemische auf derselben Massenlinie trennen. Ein Beispiel ist in Abb. 7 für die Trennung von NO und C_2H_6 bei m/e = 30 gezeigt. Die Erscheinungspotentiale (NO = 9,25eV, C_2H_6 = 11,5eV)[18] unterscheiden sich um 2,25eV.

In gleicher Weise läßt sich auch die Abhängigkeit des Bruchstückspektrums von der Ionisierungsenergie zur Identifizierung von Gemischbestandteilen ausnutzen. Jedoch sinkt für abnehmende Ionisierungsenergie auch die absolute Nachweisempfindlichkeit. Das ist ein

Nachteil, der auch bei Messungen in der Hochauflösung auftritt.

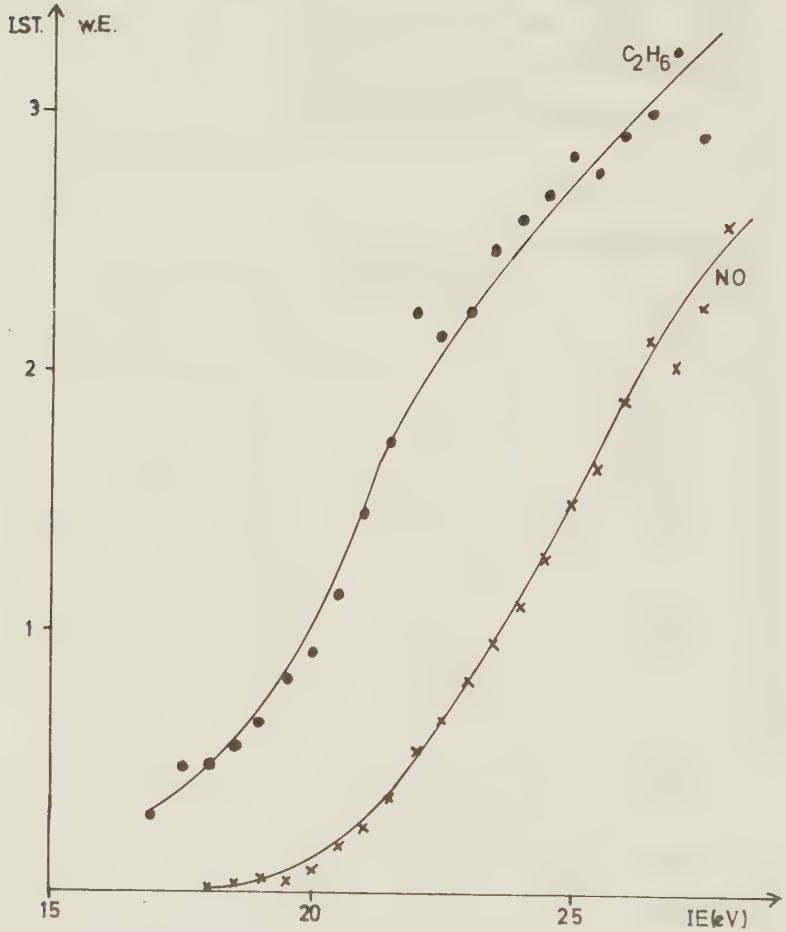

Abb. 7: Trennung von C_2H_6 und NO

Nach der Massenseparierung im Magnetfeld treffen die Ionen auf einen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV),

dessen Verstärkungsfaktor bei 2kV Betriebsspannung 10^7 beträgt. Aus den Impulsen am Ausgang des SEV erzeugt ein Gleichstromverstärker Signale, die mit herkömmlichen Schreibern registrierbar sind. Auf diese Weise sind Substanzen im ppm-Bereich nachweisbar.

Um die Empfindlichkeit zu steigern, wurde versucht, phasenempfindlich zu verstärken. Dazu wurde entweder ein Lock-in-Verstärker benutzt, oder es wurden die erzeugten Ionen synchron gezählt.(s.II.5)

Die Massenanzeige des CH 5 ist zu ungenau, um Massenlinien reproduzierbar aufzusuchen, deren Intensität an der Nachweisgrenze liegt oder die sich weit von charakteristischen Massenlinien des Gesamtspektrums entfernt befinden. Deshalb wird das Magnetfeld mit einer wasserthermosthatierten Hallsonde [3103 Systron u. Donner] gemessen. Die erzeugte Hall-Spannung wird an einem vierstelligen Digitalvoltmeter (Hewlett-Packard) angezeigt. Für m/e = 100 liegen bei dieser Anzeige zwei benachbarte Massenlinien um eine Einheit in der zweiten Stelle auseinander, während die Messung erst in der vierten Stelle unsicher ist. Durch Eichung der Massenskala können so besonders Massenlinien geringer Intensität schnell und sicher aufgefunden werden.

5. Modulierte Atomerzeugung und phasenempfindliche Verstärkung

Die Nachweisempfindlichkeit eines Massenspektrometers mit Molekularstrahleinlaß läßt sich verbessern, wenn man den Molekularstrahl moduliert und phasenempfindlich verstärkt.

Der Strahl kann mechanisch unterbrochen werden. Man benutzt entweder geschlitzte, rotierende Scheiben [5,19], die sich mit konstanter Winkelgeschwindigkeit drehen, oder Blattfedern [11,20], die elektromagnetisch zum Schwingen angeregt werden.

Der Vorteil dieser Methode ist, daß bei genügend hoher Frequenz die Signale, die aus dem Untergrund stammen, nicht verstärkt werden. Die Signalhöhe wird dadurch beeinträchtigt, daß schon ausgeblendete Teilchen durch Streuung doch in die Ionenquelle gelangen. Der größte Nachteil der mechanischen Strahlunterbrechung ist der zusätzliche Wandeinfluß in der Reaktionszone, durch den die Meßergebnisse auch qualitativ verfälscht werden können. Eine chemische Modulation umgeht beide Nachteile. Wenn gewährleistet ist, daß der molekulare Sauerstoff, aus dem in der vorliegenden Arbeit die O-Atome erzeugt wurden, nicht selbst reagiert, kann durch Ein- und Ausschalten der Mikrowellenentladung die chemische Modulation erreicht werden.

Da in den meisten Fällen die Mikrowellenentladung nur einsetzt, wenn freie Ladungsträger in den Reso-

nator gebracht werden, wurde zunächst die Ausgangsleistung des Mikrowellengenerators zwischen 100 und 20 Watt geschaltet, damit die Entladung nicht vollständig aussetzt. Auf diese Weise konnte ein großer Teil des zu verstärkenden Signals nicht ausgenutzt werden, wie aus Abb. 8, in der die Intensität des O-Atomsignals gegen die Ausgangsleistung des Mikrowellengenerators aufgetragen ist, ersichtlich ist.

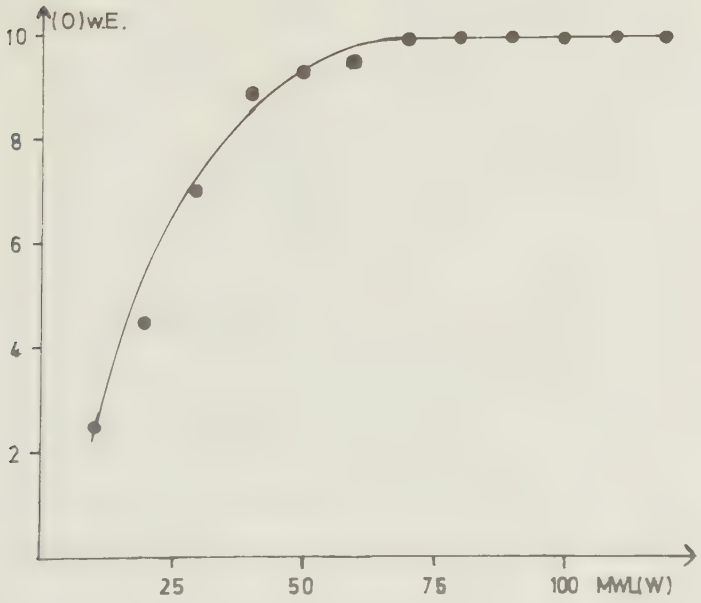

Abb. 8: Sauerstoffatomkonzentration in Abhängigkeit von der Ausgangsleistung des Mikrowellengenerators

Die Ausgangsleistung des Mikrowellengenerators wird deshalb zwischen 0 und 100 Watt geschaltet. Dazu muß die Kathodenspannung des Magnetrons im Mikrowellengenerator trägheitslos zwischen 0 und 2000 Volt geschaltet werden.(s.Abb. 9)

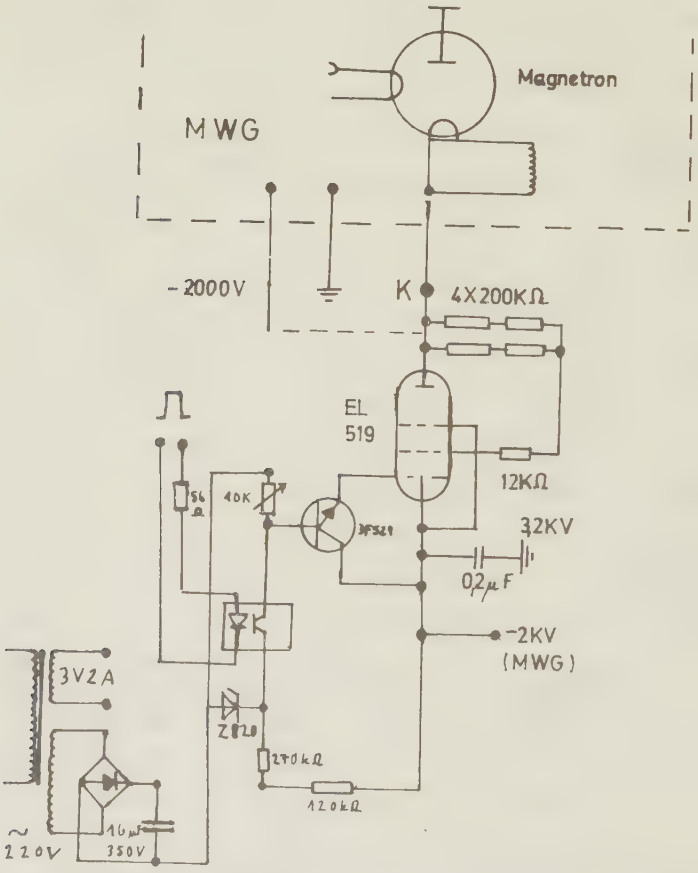

Abb. 9: Trägheitsloser Schalter für Mikrowellengenerator von K.BAUMBACH u. K.LANGOHR

Bei guter Einstellung des Mikrowellengenerators kann die Entladung gepulst stundenlang betrieben werden. Instabilitäten beim Zünden werden dadurch vermieden, daß das O_2/He-Gemisch vor Erreichen des Mikrowellenresonators ein elektrisches Wechselfeld ($1{,}5 kVcm^{-1}$, 5kHz) durchströmt. Frequenz- und Phasenstabilität wurden mit einer Fotodiode über das Entladungslicht für Frequenzen von 1-200 Hz überprüft.
Zur Verstärkung des SEV-Ausgangssignals wurde ein "Lock-in-Verstärker" (Keithley, Mod. 840) benutzt. Es handelt sich um einen Detektor, der die Amplitude einer Sinus- oder Rechteckschwingung in ein ihr proportionales Gleichspannungssignal verwandelt. Das Referenzsignal, das in Phase und Frequenz mit dem Meßsignal übereinstimmen muß, wird von demselben Frequenzgenerator geliefert, der auch den Schalter für den Mikrowellengenerator steuert. Die Phasenanpassung wird im "Lock-in-Verstärker" vorgenommen. Bei Modulationsfrequenzen von 13 Hz hatte das O-Atom-Signal das gleiche Verhältnis Signal/Rauschen wie im Dauerstrichbetrieb. Das Spektrum war allerdings frei vom Untergrund. Diese Technik wurde aber nicht ausgebaut, weil die extrem kleinen Reaktionseffekte kaum nachzuweisen waren; denn sie haben eine andere Phasenlage als das leicht auffindbare, reine O-Atom-Signal.

Es erwies sich als günstiger, die erzeugten Ionen mit einem Zweikanalzähler synchron zu zählen. Dazu wurde die in Abb. 10 skizzierte Meßanordnung aufgebaut.

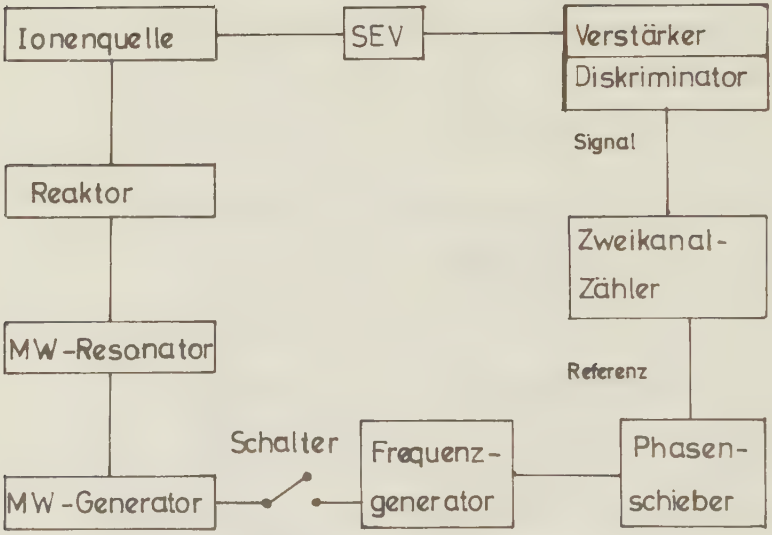

Abb. 10: Blockschaltbild: Chemische Modulation und synchrones Ionenzählen

Der Frequenzgenerator steuert über den Schalter den Mikrowellengenerator und liefert die Referenzfrequenz, deren Phase mit dem Phasenschieber der des Meßsignals angepaßt wird. Impulse, die am Ausgang des SEV erzeugt werden, werden nach Aufbereitung im Verstärker (Princeton Applied Research Mod. 1120) mit dem Zweikanalzähler synchron gezählt (PAR, Digital Synchronous Computer 1110). Die Bandbreite des Verstärkers erlaubt es, Pulse, die einen zeitlichen Abstand von 10 nsec besitzen, als Einzelereignisse zu zählen. Die im Verstärker eingebaute Diskriminatorschwelle ist so eingestellt, daß zwischen zwei Massenlinien die Zählrate gleich null ist. Die Zahl der auf den Massenlinien gezählten Impulse ist proportional zu den Signalen, die mit der herkömmlichen Gleichstromverstärkung erhalten werden. Für Zählraten über 10^6/sec tritt wegen der Abklingzeit des Verstärkers von 25 nsec ein Sättigungseffekt auf. Die wahre Intensität ist dann 2,5% höher als die gezählte. Bei 10^7 Pulsen/sec beträgt die Abweichung schon 33%. Diese Schwierigkeit kann vermieden werden, wenn man die Zählrate durch Erniedrigen der SEV-Betriebsspannung entsprechend herabsetzt.

Der verwendete Zweikanalzähler erlaubt Modulationsfrequenzen von 0,5 bis $5 \cdot 10^5$ Hz. Die maximale Zählzeit beträgt bei der hier benutzten Modulationsfrequenz von 2 Hz $5 \cdot 10^8$ Sekunden. Die Mikrowellenent-

ladung wird mit möglichst geringer Frequenz gepulst, um ein rechteckiges Profil der Sauerstoffatomkonzentration längs der Strömung zu erhalten. Die Länge eines O-Atom-Paketes beträgt bei einer Modulationsfrequenz von 2 Hz und einer Strömungsgeschwindigkeit v von 50m/sec (gekreuzte Freistrahlen) 12,5m, bei v = 1,5m/sec (Laval-Düsen-Reaktor) 0,4m.

Der Zähler gibt die Werte für beide Kanäle einzeln, als Summe und als Differenz an. Die Differenz entspricht dem Reaktionseffekt, wenn die Phasenlage zwischen Referenz- und Meßsignal so angepaßt wird, daß die Abnahme des Reaktanden einen Maximalwert erreicht; denn dann kann auch die Produktbildung ohne Phasenverschiebung beobachtet werden. Im Fall der gekreuzten Freistrahlen ist die Abnahme des Reaktanden zu klein, um in entsprechend kurzen Zeiten gemessen zu werden, so daß auf das reine O-Atom-Signal optimiert wurde, was 1% Fehler in der Phasenlage bedeutet. Das konnte unter geringfügigem Intensitätsverlust durch Einengen der Torbreite des Zählers ausgeglichen werden.

Die Nachweisempfindlichkeit eines Massenspektrometers mit chemisch moduliertem Molekularstrahleinlaß und synchroner Ionenzählung wird durch Anwendung größerer Zählzeiten gemäß (1) verbessert.

$$(1) \qquad \frac{S}{R} = \frac{R_S (a \cdot t)^{1/2}}{(R_S + 2R_B)^{1/2}}$$

Die Formel hat Gültigkeit für eine POISSON-Verteilung. Es bedeuten: S = Signal; R = Rauschen; R_S = Zählrate des Signals pro Sekunde; R_B = Zählrate pro Sekunde für den Kanal B (In B wird der Ionenstrom für den Zustand "ohne Reaktion" registriert); a = Verhältnis Torzeit zu Periodendauer; t = Zählzeit in Sekunden.
Die äußeren Bedingungen (Strömungsmengen, Druck, Temperatur, Magnetfeld, ...) müssen während der gesamten Zählzeit konstant bleiben. Die Nachweisempfindlichkeit wird durch vierzigminütiges Zählen gegenüber der Gleichstromverstärkung um den Faktor 50 gesteigert. Sauerstoffatome lassen sich somit bis zu einem Molenbruch von $6 \cdot 10^{-7}$ nachweisen.

6. Gasdosierung

Die relativ großen Mengen des Inertgases Helium, in einigen Fällen auch Argon, wurden über Bodensteinventile dosiert. Geeichte Kapillarströmungsmesser dienten zur Messung der Volumenflüsse (2-20cm^3/sec). Zur Dosierung der Reaktanden (0,05-0,5cm^3/sec) wurden Nadelventile aus Edelstahl mit Glaskapillaren benutzt. Die Messung der kleinen Strömungsmengen erfolgte nach der Druckanstiegsmethode in einem bekannten Volumen.

7. Reinheit der Gase

Helium, Argon, Wasserstoff und Sauerstoff der Firma Messer Griesheim lagen in 99,99% Reinheit vor. Alle anderen ohne weitere Reinigung verwendeten Gase waren vom höchsten im Handel erhältlichen Reinheitsgrad.

NO	Deutsche Edelgas GmbH	99,9 %
NO_2	"	99,5 %
C_2H_6	"	99,0 %
C_2H_4	"	99,95%
C_3H_4	Matheson	99,6 %
C_3H_6	Merck - Schuchardt	99,0 %
C_4H_6-1	"	96,0 %
C_4H_8	Baker	99,0 %
C_2H_2	Linde AG	99,6 %
CH_3NH_2	Fluka AG	97,0 %
C_4H_6-2	Koch Light Lab., Ltd.	99.0 %

8. Ausführung der Messungen

Wenn die Sauerstoffatomerzeugung im Dauerstrichverfahren betrieben wurde, sind jeweils vier Massenspektren aufgenommen worden:

1) stabiler Reaktand mit Sauerstoffatomen;
2) stabiler Reaktand ohne O-Atome;
3) Argon an Stelle des stabilen Reaktanden mit O-Atomen
4) wie 3) nur ohne O-Atome.

Wurde mit modulierter Atomerzeugung gearbeitet, so waren jeweils nur zwei Messungen pro Massenlinie nötig:
a) mit dem Reaktanden,
b) Ersatz des Reaktanden durch Argon.
Zum Nachweis der Produktbildung auf Massenlinien, die durch Bruchstückionen des im Überschuß vorliegenden Reaktanden oder durch andere Produkte belegt sind, wurden Messungen bei verschiedenen Ionisierungsenergien ausgeführt; denn relative Intensitäten und Bruchstückbildung ändern sich für jede Substanz unterschiedlich bei Variation der Ionisierungsenergie. Ein Wechsel des Inertgases, Argon statt Helium, ändert die Verweilzeiten in der Reaktionszone. Da mit Argon keine größeren Umsätze erzielt wurden, muß angenommen werden, daß die für O-Atome in Argon ungünstigere Massenseparierung im Freistrahl zu geringerer Dichte der O-Atome in der Reaktionszone geführt hat, so daß der Effekt der größeren Verweilzeit wieder kompensiert wurde. Außerdem ist die kinetische Energie der O-Atome im Argonstrahl geringer als bei Verdünnung mit Helium.

III. H + NO_2 als Testreaktion

Die Überprüfung der experimentellen Anordnung, insbesondere des Laval-Düsen-Reaktors, erfolgte zweckmäßigerweise mit einer schnellen Elementarreaktion, deren Produkte bekannt sind.

(1) $H + NO_2 \longrightarrow OH + NO$ $\quad k_1(300°K) = 2{,}9 \cdot 10^{13} cm^3/Mol\ sec$ [21]

Die gebildeten Hydroxylradikale gehen allerdings schnelle Folgereaktionen ein:

(2) $OH + OH \longrightarrow H_2O + O$ $\quad k_2(300°K) = 1{,}55 \cdot 10^{12} cm^3/Mol\ sec$ [22]

(3) $OH + O \longrightarrow O_2 + H$ $\quad k_3(300°K) = 1{,}1 \cdot 10^{13} cm^3/Mol\ sec$ [22]

In den gekreuzten Freistrahlen wurden nur OH-Radikale, nicht aber H_2O und O_2 nachgewiesen, d.h. die Reaktionen (2) und (3) laufen dort nicht ab.

Im Laval-Düsen-Reaktor werden in Abhängigkeit von der Reaktandenkonzentration und dem Zumischpunkt (s.Abb. 4) die Folgereaktionen in unterschiedlichem Ausmaß beobachtet. Die Bedingungen lassen sich so wählen, daß nur Reaktion (1) abläuft.

A. Reaktionsbedingungen:

$\phi_{He} = 3{,}0 cm^3/sec$, $\phi_{H_2} = 0{,}1 cm^3/sec$, $P_S = 3{,}5$ Torr,

$P_K(NO_2) = 18$ Torr $= 0{,}4 cm^3/sec$, d = 8mm, IE = 29,5eV.

ϕ = Volumenfluß, P_S = Druck im Strömungsrohr,

P_K = Druck des NO_2 vor der Kapillare,

d = Abstand vom Zumischpunkt bis zum engsten Durchmesser der Düse.(s.Abb. 4 u. 5), IE = Ionisierungsenergie. Die beobachteten Zunahmen sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5:

m/e	17	18	30	32
Δ I.St. (w.E.)	18	99	585	291

Δ I.St. bedeutet Änderung des Ionenstroms auf der entsprechenden Massenlinie m/e.

Da bei einer Ionisierungsenergie von 29,5 eV die relative Empfindlichkeit des Massenspektrometers für Sauerstoff um den Faktor 2,5 größer ist als für Stickstoffmonoxid und für jedes gebildete O_2-Molekül drei OH-Radikale benötigt werden, setzen sich unter diesen Reaktionsbedingungen 60% der OH-Radikale zu O_2 um.

Das in Reaktion (2) gebildete Wasser wird auf der Massenlinie m/e = 18 nachgewiesen. Aus dem Bruchstückspektrum des Wassers bei 29,5eV ergibt sich $I_{18}/I_{17} = 8$.

Für das gleiche Verhältnis erhält man durch Produktbildung aus der Reaktion den Wert 5,5; d.h. 70% der Zunahme auf der Massenlinie m/e = 17 werden durch das OH^+-Bruchstückion des in (2) gebildeten H_2O hervorgerufen.

B. Es wurde zunächst die Konzentration der Reaktanden gesenkt, um die Folgereaktionen (2) und (3) zu unterdrücken.

Reaktionsbedingungen:

ϕ_{He} = 3,0cm^3/sec, ϕ_{H_2} = 0,04cm^3/sec, P_S = 3,5 Torr=0,02cm^3/sec

d = 8mm, IE = 29,5eV.

Es werden 45% des NO_2 umgesetzt. Aus Tabelle 6 sind die gebildeten Produkte zu entnehmen.

Tabelle 6:

m/e	17	18	30	32
Δ I.St. (w.E.)	26	130	132	0

Sauerstoff wird unter diesen Bedingungen nicht mehr gebildet, d.h. Reaktion (3) läuft nicht mehr ab. Durch Vergleich der Zunahmen für m/e = 17 und 18 mit dem Bruchstückspektrum des H_2O ergibt sich, daß 70% der OH-Radikale über Reaktion (2) zu H_2O weiterreagieren, wenn die relative Empfindlichkeit E(OH) = 1/4 E(NO) beträgt.

C. Bei gleichen Drucken und Konzentrationen wie in B wurde die Kapillare K bis zur engsten Stelle der Düse geschoben. (d = 0mm) Es konnte keine Abnahme des NO_2 - Signals (m/e = 46) festgestellt werden, d.h. der Umsatz lag unter 2%. Produktbildung wurde nur auf den Massenlinien m/e = 17 und 30 nachgewiesen. Die NO - Bildung (m/e = 30) wurde mit einer Ionisierungsenergie von 22,0eV gemessen. Der Intensitätsverlust gegenüber 29,5eV wurde berücksichtigt.

Tabelle 7:

m/e	17	30
Δ I.St. (w.E.)	7,5	30

Unter diesen Reaktionsbedingungen sind die Folgereaktionen (2) und (3) vollständig unterdrückt. Es läuft nur der Elementarschritt ab:

(1) $H + NO_2 \longrightarrow NO + OH$

Bei richtiger Wahl der Reaktionsbedingungen (Konzentration, Zumischpunkt) können Primärprodukte von Atom-Molekül-Reaktionen in dem verwendeten Laval--Düsen-Reaktor direkt bestimmt werden.
Zur Überprüfung der Annahmen über die Verweilzeit, Druck- und Temperaturverlauf in der Laval-Düse (II.3.2.) wurde der Umsatz des NO_2 für die Bedingungen B berechnet und mit dem experimentellen Wert verglichen. Dazu wurden für Abschnitte von jeweils 2mm längs der Düse bis zur Probenahmestelle die Durchschnittskonzentrationen aus dem Druck- und Temperaturverlauf nach Tabelle 4 ermittelt und für jedes Zeitintervall der Reaktionsumsatz berechnet. Es wurde eine Mischstrecke von 2mm angenommen. Die Ausgangskonzentration des NO_2 betrug $1{,}2 \cdot 10^{-9} Mol/cm^3$. Die Ergebnisse der Rechnung sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8:

s(mm)	t(10^{-5}sec)	$[NO_2]$(10^{-10}Mol/cm^3)	$\frac{[NO_2]}{[NO_2]_o} \cdot 100$
2 - 4	0,88	3,76	31,3
4 - 6	0,44	0,78	6,5
6 - 8	0,28	0,34	2,8
8 - 10	0,22	0,18	1,5
10 - 12	0,20	0,15	1,3
12 - 14	0,18	0,12	1,0
14 - 16	0,17	0,09	0,8
16 - 18	0,16	0,07	0,6
18 - 20	0,15	0,06	0,5
20 - 23	0,21	0,05	0,4
23 - 28	0,34	0,05	0,4
		5,6	47,1

Für den NO_2-Umsatz werden 47,1% berechnet. Der experimentelle Wert beträgt 45%. Aus Tabelle 8 läßt sich entnehmen, daß 87% des Umsatzes im konvergenten Teil der Düse erfolgen (s= 8mm). Die Reaktion wird eingefroren.

Die zunächst willkürliche Annahme einer Mischstrecke von 2mm führt zu einer guten Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem NO_2-Umsatz. Für das System $H + NO_2$ läßt sich nach Tabelle 3 eine Mischzeit von $4{,}3 \cdot 10^{-5}$sec angeben.

Die untersuchten Sauerstoffatomreaktionen sind alle um einen Faktor 10 - 1000 langsamer als die Reaktion $H + NO_2$. Entsprechend geringer sind auch die Konzentrationen der gebildeten Produkte und der Gesamtumsatz bezogen auf den stabilen Reaktanden lag meist unter 1%.

Für die Reaktion O + C_3H_6 (s.IV.2.2) wurde der Umsatz in gleicher Weise wie für H + NO_2 berechnet. Dazu wurden eingesetzt die Geschwindigkeitskonstante nach [23], $[O]_o = 1{,}6 \cdot 10^{-9}$ Mol/cm^3 und $[C_3H_6]_o = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$ Mol/cm^3. Da die O-Atome [24] langsamer diffundieren als H-Atome [25] wurde eine größere Mischzeit ($5{,}7 \cdot 10^{-5}$ sec) angenommen.

Tabelle 9:

s(mm)	t(10^{-5} sec)	$[C_3H_6]$(10^{-10} Mol/cm^3)	$\frac{[C_3H_6]}{[C_3H_6]_o} \cdot 100$
6 - 8	0,28	0,78	0,49
8 - 10	0,22	0,37	0,23
10 - 12	0,20	0,25	0,16
12 - 14	0,18	0,16	0,10
14 - 16	0,17	0,08	0,05
16 - 18	0,16	0,05	0,03
18 - 20	0,15	0,03	0,02
20 - 23	0,21	0,01	0,01
23 - 28	0,34	0,01	0,01
		1,74	1,09

Der experimentelle Wert für den Gesamtumsatz beträgt 0,9%. Ein Vergleich von Tabelle 8 und 9 zeigt, daß die Produkte der Reaktion O + C_3H_6 in geringerer Konzentration gebildet werden als in der Reaktion H + NO_2. Außerdem erfolgt ihre Bildung erst im wesentlich kürzeren zeitlichen Abstand zur Probennahme. Hinzu kommt, daß die Temperatur im zweiten Teil der Düse stark absinkt (s.Abb. 5).

Geringere Konzentrationen der gebildeten Primärprodukte und kürzere Verweilzeit bei gleichzeitig niedrigeren Temperaturen gegenüber der Reaktion H + NO_2, verringern für die untersuchten Sauerstoffatomreaktionen die Wahrscheinlichkeit, daß Produkte aus Sekundärreaktionen in nachweisbaren Konzentrationen in dem Laval-Düsen-Reaktor gebildet werden.

IV. Ergebnisse und Diskussion

1. Die Reaktionen von O-Atomen mit Alkinen

Es wurde zunächst das unsubstituierte Azetylen (Äthin) untersucht. Um den gefundenen Reaktionsmechanismus durch Analogieschlüsse zu stützen, wurden auch die Reaktionen der methyl-, äthyl- und dimethylsubstituierten Homologen studiert. Auf diese Weise konnten Aussagen gewonnen werden, die typisch sind für das Verhalten von Sauerstoffatomen gegenüber C-C-Dreifachbindungen.

1.1 Die Reaktion $O + C_2H_2$

Die Thermochemie der Reaktion erlaubt vier verschiedene Einleitungsschritte:

			ΔH_R^o (KJ/Mol)	
$O + C_2H_2 \longrightarrow$	H_2C_2O	(1,1)	- 537,6	
	$HC_2O + H$	(1,2)	-140	(geschätzt)
	$C_2O + H_2$	(1,3)	- 189,8	
	$CO + CH_2$	(1,4)	- 227,1	

Andere mögliche Reaktionskanäle sind hinreichend endotherm, um bei Zimmertemperatur vernachlässigt werden zu können.
Messungen im Strömungssystem [26] deuten auf den Einleitungsschritt (1,4) hin. Andere Autoren [5,27] schla-

gen den simultanen Ablauf der Reaktionen (1,2) und (1,4) vor.

1.1.1 Meßergebnisse

Reaktionsbedingungen:

a) Gekreuzte Freistrahlen, $\phi_{Ar} = 11 cm^3/sec$,
$\phi_{O_2} = 0{,}12 cm^3/sec$, $P_S = 10$ Torr,
$P_K(C_2H_2) = 30$ Torr $= 0{,}5\ cm^3/sec$.

Unter diesen Bedingungen betrug der Umgebungsdruck in der Reaktionskammer $8 \cdot 10^{-4}$ Torr. Die H_g-Diffusionspumpen konnten durch Einlassen von Helium in die Pumpleitung gedrosselt werden, so daß der Druck in der Reaktionskammer auf $8 \cdot 10^{-3}$ Torr erhöht werden konnte.

Die Sauerstoffatome wurden bei Azetylenzugabe zu 90% verbraucht, zum Teil allerdings durch nichtreaktive Streuung (II.3.1). Der Umsatz des Azetylens lag unter der Nachweisgrenze. Die Produktbildung konnte nicht bei einer Ionisierungsenergie von 70eV beobachtet werden, weil Bruchstückionen des C_2H_2 und des N_2 aus dem Untergrund die Massenlinien m/e = 14 und 28 in zu hohem Maße belegen. Die Messung erfolgte bei 27,0eV.

Ein- bzw. Ausschalten der Mikrowellenentladung (O-Atomerzeugung) wird im folgenden durch $\pm$E gekennzeichnet.

Tabelle 10:

m/e	-E	+E
14	6	8
28	152	215
41	10	10

Die Zahlenangaben beziehen sich auf eine Signalhöhe von 3mV = 100.

Das Experiment wurde mit modulierter Mikrowellenentladung und synchroner Ionenzählung wiederholt. Die Zählzeit betrug 500 Sekunden.

Tabelle 11:

m/e	$+C_2H_2$	$-C_2H_2$, +Ar
14	598 ± 47	-59 ± 96
28	23300 ± 1450	3700 ± 2600
41	18 ± 565	-5 ± 560

Bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ Torr in der Reaktionskammer wurden die Messungen mit Zählzeiten von 2400 Sekunden ausgeführt.

Tabelle 12:

m/e	Intensität
14	4370 ± 2500
28	11200 ± 6900
41	-73 ± 660
42	460 ± 730

b) Laval-Düsen-Reaktor

Reaktionsbedingungen:

ϕ_{He}= 4,0cm^3/sec, ϕ_{O_2}= 0,1cm^3/sec, P_S= 4,0 Torr,
$P_K(C_2H_2)$= 20 Torr = 0,4cm^3/sec.

Die relativen Intensitäten in Tabelle 13 beziehen sich auf eine Signalhöhe von 0,01V = 100.

Tabelle 13:

m/e	- E	+ E	IE (eV)
14	44,4	44,8	27,0
14	11,0	15,2	24,5
28	1290	1455	22,0
41	16	16	29,5
41	10	9	24,5

Mit modulierter Mikrowellenentladung wurde die Reaktion unter folgenden Bedingungen beobachtet:

ϕ_{He}= 3,0cm^3/sec, ϕ_{O_2}= 0,12cm^3/sec, P_S= 3,5 Torr,
$P_K(C_2H_2)$= 22 Torr, IE = 27,0eV.

Tabelle 14:

m/e	$+C_2H_2$	$-C_2H_2$,+Ar	Zählzeit(sec)
26	$-3{,}75\cdot10^5 \pm 1{,}3\cdot10^4$	-	610
1	$1{,}71\cdot10^3 \pm 4{,}5\cdot10^2$	$2{,}6\cdot10^2$	2440
14	$1{,}02\cdot10^4 \pm 1{,}5\cdot10^3$	$6{,}5\cdot10^2$	2440
28	$2{,}32\cdot10^5 \pm 1{,}3\cdot10^4$	$2{,}9\cdot10^2$	610
40	$-4{,}0\cdot10^3 \pm 1{,}6\cdot10^3$	-	2440
41	$4{,}50\cdot10^3 \pm 4{,}2\cdot10^2$	21	2440
42	$1{,}01\cdot10^4 \pm 7{,}8\cdot10^2$	$4{,}8\cdot10^2$	2440

Zusätzlich wurde die Intensität des Signals für m/e= 42 relativ zum Azetylenumsatz unter sonst gleichen Bedingungen bei Drucken von P_S= 3,0 Torr und P_S= 7,0 Torr gemessen.

Tabelle 15:

m/e	Intensität	Zählzeit(sec)	P_S(Torr)
26	$-6{,}25 \cdot 10^4 \pm 5{,}5 \cdot 10^3$	120	3,0
42	$5{,}75 \cdot 10^3 \pm 9{,}5 \cdot 10^2$	2440	3,0
26	$-3{,}29 \cdot 10^4 \pm 6{,}6 \cdot 10^3$	120	7,0
42	$4{,}68 \cdot 10^3 \pm 8{,}9 \cdot 10^2$	1830	7,0

1.1.2 Diskussion

In Abb. 11 ist die Produktbildung der Reaktion O + C_2H_2 unter Verwendung der Meßdaten aus Tabelle 14 wiedergegeben. Die hellen Balken für die Massenlinien 14 und 28 bedeuten, daß diese Signale in beiden Reaktortypen beobachtet wurden. Die Zunahmen auf den Massen 1, 41 und 42 konnten nur bei Verwendung der Laval-Düse registriert werden. Die Signale sind so klein, daß sie nicht mit der Gleichstromverstärkung, sondern nur mit synchroner Ionenzählung entdeckt werden konnten.
Die beobachteten Signale können als Nachweis der Produkte CH_2(m/e = 14) und CO (m/e = 28) in beiden Reaktoren und H_2C_2O(m/e = 42), HC_2O(m/e = 41) und H(m/e = 1) nur in der Laval-Düse interpretiert werden. Somit sind die

reaktiven Kanäle (1,1), (1,2) und (1,4) nachgewiesen worden.

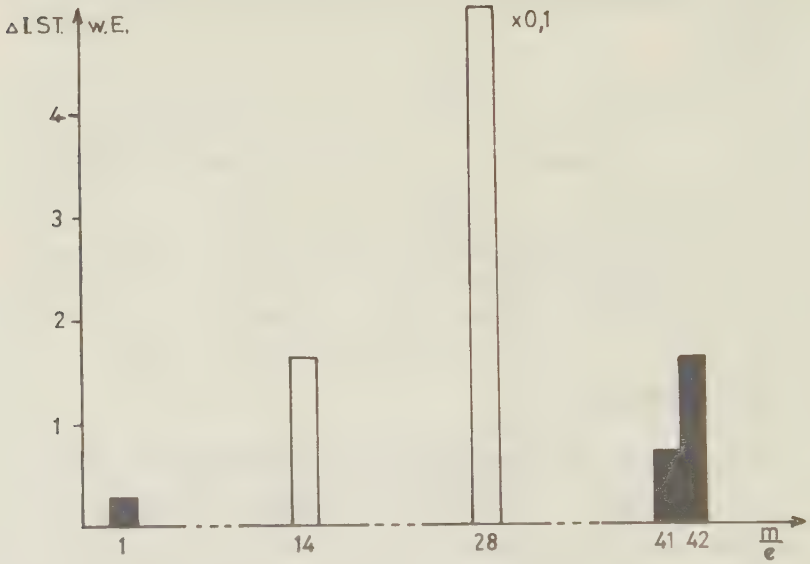

Abb. 11: Produktbildung der Reaktion O + C_2H_2
gilt für beide Reaktortypen;
gilt nur für die Laval-Düse

Die Bildung von Kohlenmonoxid und Carben stellt den Hauptweg der Reaktion dar; denn in gekreuzten Freistrahlen, d.h. bei niedrigerem Druck und geringeren Umsätzen als in der Laval-Düse, konnten nur diese Produkte nachgewiesen werden. Dieser Befund wird gestützt durch Messungen im isothermen Strömungssystem [26], in denen bei fünffachem Azetylenüberschuß Methylazetylen

und Allen gefunden wurden.

Diese Produkte entstehen in der Reaktion

$$CH_2 + C_2H_2 \longrightarrow C_3H_4$$

GUTMAN et al.[5] haben die Reaktion O + C_2H_2 in einer Anordnung untersucht, die den hier verwendeten gekreuzten Freistrahlen ähnelt. Sie haben aus Zunahmen auf den Massenlinien 14 und 41 auf den simultanen Ablauf der Einleitungsschritte (1,2) und (1,4) geschlossen. Da ihnen die relative Empfindlichkeit der Radikale CH_2 und HC_2O nicht bekannt ist, und da sie H-Atome und CO nicht nachweisen können, sind sie nicht in der Lage, quantitative Angaben über die Produktverteilung zu machen.

Die Radikale CH_2 und HC_2O sind in geringen Konzentrationen auch in Messungen im Strömungssystem entdeckt worden. [27]

In der vorliegenden Arbeit konnte Kohlenmonoxid als stabiles Produkt nachgewiesen werden. Durch Bestimmung der relativen massenspektrometrischen Empfindlichkeit von C_2H_2 und CO kann das Verhältnis von Azetylenverbrauch zu Kohlenmonoxidbildung angegeben werden. Da der Umsatz des Azetylens nur mit der Laval-Düse bestimmt werden konnte, wurden auch die Eichmessungen damit vorgenommen. Sowohl für den Einlaß über die Kapillare als auch über das Strömungssystem, wurde für das Verhältnis der relativen Empfindlichkeiten $E(C_2H_2)/E(CO)$ mit einer

Ionisierungsenergie von 27,0eV der Wert 3,0 gefunden. Damit ergibt sich als Durchschnittswert aus fünf Messungen, daß für jedes verbrauchte C_2H_2-Molekül 1,5 CO gebildet werden.

Nach [28] ist das in der Reaktion O + C_2H_2 gebildete Kohlenmonoxid schwingungsmäßig angeregt, was die Ionisierung im Massenspektrometer erleichtern und eine höhere relative Empfindlichkeit hervorrufen könnte. In einem Experiment nach [28], in dem Schwingungsenergie von Stickstoff, der durch eine Mikrowellenentladung gegeben wurde, auf Kohlenmonoxid übertragen wurde, konnte keine Steigerung der massenspektrometrischen Nachweisempfindlichkeit für CO festgestellt werden. Da auch die Erscheinungspotentiale von reinem und von in der Reaktion O + C_2H_2 gebildetem Kohlenmonoxid im Rahmen der Meßgenauigkeit (<0,3eV) übereinstimmen, kann die überschüssige CO-Bildung nicht dadurch erklärt werden, daß schwingungsmäßig angeregtes CO im Massenspektrometer empfindlicher nachgewiesen wird. Ein Teil des CO-Überschusses (15%) könnte durch CO-Bildung in der Ionenquelle erklärt werden, obwohl dieser Anteil durch die Blindproben mit Argon an Stelle des Azetylens weitgehend erfaßt sein sollte. Wahrscheinlich wird jedoch ein großer Teil des überschüssigen Kohlenmonoxids durch Reaktion der O-Atome mit Verunreinigungen des verwendeten Azetylens, wie

Vinyl- und Diazetylen, gebildet. Eine gaschromatographische Analyse ergab, daß Verunreinigungen in Höhe von ungefähr 3% vorliegen, im Gegensatz zu den Herstellerangaben von 0,4% (s.II.7). Da sowohl Vinyl- [29] als auch Diazetylen [30] mit O-Atomen Kohlenmonoxid bilden, und z.B. Diazetylen bei Zimmertemperatur um eine Größenordnung schneller als Azetylen reagiert, ist die zusätzliche CO-Bildung auf diese Weise zu erklären. Außerdem wird in der Reaktion $O + C_4H_2$ Azetylen gebildet, wodurch die Angaben über den Azetylenumsatz für $O + C_2H_2$ verfälscht werden.

Aus den genannten Gründen kann die CO-Bildung relativ zum C_2H_2-Umsatz, nicht zu quantitativen Angaben über die Produktverteilung benutzt werden.

Über die Eichung von H-Atomen relativ zu Azetylen kann eine Aussage über den Anteil des Reaktionskanals (1,2) gewonnen werden. Die relativen Empfindlichkeiten verhalten sich wie $E(C_2H_2)/E(H) = 25$. Dieser Wert wurde ermittelt über Eichungen von C_2H_2 relativ zu H_2 $[E(C_2H_2)/E(H_2)=10]$ und von H relativ zu H_2 $[E(H_2)/E(H)=2,5]$.

Mit den Meßdaten aus Tabelle 14 ergibt sich, daß der Reaktionskanal

$$O + C_2H_2 \longrightarrow H + HC_2O \qquad (1,2)$$

zu 3% an der Produktbildung im Laval-Düsen-Reaktor beteiligt ist.

Der geringere Umsatz in den Experimenten mit gekreuzten

Freistrahlen sollte nicht der Grund dafür sein, daß dabei keine Zunahmen für m/e = 41 (HC_2O) beobachtet worden sind; denn wie ein Vergleich der Signale für m/e = 14 und 41 zeigt (s.Abb.11), sollte HC_2O neben dem registrierten CH_2 nachzuweisen sein. Da aber der Druck in den gekreuzten Freistrahlen niedriger ist als in der Laval-Düse, kann das Auftreten des Reaktionskanals (1,2) ein Effekt des höheren Druckes sein. Die Experimente von GUTMAN [5] wurden bei Drucken ausgeführt, die zwischen denen der hier verwendeten Anordnungen liegen, so daß eine qualitative Übereinstimmung zwischen den auf unterschiedliche Weise erzielten Ergebnissen besteht.

Im Laval-Düsen-Reaktor wurde zusätzlich ein Signal auf der Massenlinie 42 beobachtet, das dem Produkt H_2C_2O zugeordnet werden kann. Da die Verunreinigungen mit Sauerstoffatomen keine Produkte dieser Masse bilden[29,30], kann die Summenformel H_2C_2O als richtig angenommen werden. Ob eine Stabilisierung des Additionskomplexes zu Keten stattgefunden hat, kann aus den Meßdaten nicht entnommen werden; denn zur massenspektrometrischen Identifizierung über das Bruchstückspektrum war die Intensität der Signale zu gering. Die Lebensdauer für den Komplex (C_2H_2O) sollte unter 10^{-9}sec liegen [31], während die Aufenthaltszeit in der Düse über 10^{-5}sec beträgt. Ein Indiz für eine Stabilisierung des Komplexes ist das Ansteigen der relativen Intensität des Signals

für m/e = 42 bezüglich der Azetylenabnahme von $\Delta 42/\Delta 26 = 0{,}0045$ auf 0,0095 (s.Tabelle 15), wenn der Druck P_S vor der Düse von 3 auf 7 Torr erhöht wurde. Eine weitere Druckerhöhung läßt die Pumpkapazität der Anlage nicht zu. Die relativen Intensitätsangaben beziehen sich auf die reinen Meßdaten; denn da das Teilchen der Masse 42 nicht identifiziert ist, können auch keine relativen massenspektrometrischen Empfindlichkeiten angegeben werden. Deshalb sind die Absolutwerte ohne Bedeutung. Interessant ist nur das Anwachsen des Verhältnisses $\Delta 42/\Delta 26$ mit steigendem Druck in der Laval-Düse.

Keten (M=42) ist verschiedentlich als Produkt der Reaktion $O + C_2H_2$ identifiziert worden: bei niedrigem Druck in sehr kleinen Mengen [31], in einer Argon-Matrix [32] und bei höheren Drucken, 10-100 Atmosphären, zu 0,1-1% [33]. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der Reaktionskanal

$$O + C_2H_2 \longrightarrow CO + CH_2 \qquad (1,4)$$

den Hauptweg der Gesamtreaktion darstellt. In gekreuzten Freistrahlen kann nur die Bildung von Kohlenmonoxid und Carben beobachtet werden. In der Laval-Düse, d.h. bei höherem Druck läuft die Reaktion (1,2) zu 3% ab. Daneben wurden geringe Mengen eines Produktes der Summenformel H_2C_2O nachgewiesen, dessen Stabilisierung zu Keten, der einzigen stabilen Substanz dieser Zusammensetzung, wahrscheinlich ist.

1.2. Die Reaktion O + C_3H_4 (Propin)

Die Wanderung eines H-Atoms und CO-Bildung im ersten Schritt analog zur Reaktion O + C_2H_2 wird schon von BROWN und THRUSH [34] vermutet.

$$O + C_3H_4 \longrightarrow CO + CH_3CH \qquad (1,5)\ \Delta H_R^{\circ} = -125 KJ/Mol$$

In [5] werden sieben parallele Einleitungsschritte vorgeschlagen. Während Messungen im Strömungssystem [35] den Reaktionsablauf nach (1,5) stützen.

1.2.1 Meßergebnisse

a) Gekreuzte Freistrahlen

Reaktionsbedingungen:

ϕ_{He}= 17cm^3/sec, ϕ_{O_2}= 0,15cm^3/sec, P_S= 10 Torr,

$P_K(C_3H_4)$ = 25 Torr = 0,5cm^3/sec, P_{RK}= $2 \cdot 10^{-3}$ Torr,

IE = 29,5eV.

Tabelle 16:

m/e	+ C_3H_4		+ Ar		Signalhöhe(V)
	- E	+ E	-E	+ E	Vollausschlag=100
14	23	23			0,01
15	36	36			"
26	64	70	3	4	0,03
27	14	18	5	8	"
28	78	94	52	59	"
29	7	12	2	7	"
42	2	2	1,5	1,5	"

Für m/e = 55,56 wurden bei höchster Empfindlichkeit sowohl bei Zugabe von C_3H_4 als auch bei Ersatz durch Argon die gleichen geringfügigen Zunahmen registriert.

b) Laval-Düsen-Reaktor

Reaktionsbedingungen:

ϕ_{He}= 4cm^3/sec, ϕ_{O_2}= 0,12cm^3/sec, P_S= 4,0 Torr,

$P_K(C_3H_4)$ = 20 Torr.

Tabelle 17:

m/e	+ C_3H_4		+ Ar	Signalhöhe (V)	IE(eV)
	- E	+ E	± E	Vollausschlag=100	
2	3,0	5,0	0	0,01	19,5
2	17,0	25,0	1,3	0,01	29,5
26	29,2	38,0	0	0,1	19,5
26	22,9	27,7	0	0,1	29,5
27	15,5	25,0	0	0,01	19,5
27	18,2	19,6	0	0,03	29,5
28	42,5	49,0	0	0,1	19,5
28	69,5	72,6	0	0,3	29,5
56	8	9	0	0,03	29,5

Zur genaueren Bestimmung der relativen Intensitäten, wurde die Reaktion O + C_3H_4 mit modulierter Mikrowellenentladung und synchroner Ionenzählung beobachtet. Die Bedingungen wurden wie in Tabelle 17 gewählt. Die Ionisierungsenergie betrug 29,5eV und die Zählzeit 600sec. Die Massenlinien m/e = 40 und 56 wurden auch bei einem Druck P_S= 7 Torr registriert.

Tabelle 18:

m/e	Intensität	P_S(Torr)
40	$8{,}00 \cdot 10^5 \pm 2{,}3 \cdot 10^4$	2,8
2	$2{,}72 \cdot 10^4 \pm 540$	"
25	$4{,}19 \cdot 10^4 \pm 730$	"
26	$2{,}94 \cdot 10^5 \pm 1630$	"
27	$3{,}51 \cdot 10^4 \pm 250$	"
28	$3{,}70 \cdot 10^5 \pm 2030$	"
56	391 ± 250	"
40	$1{,}73 \cdot 10^6 \pm 4700$	7,0
56	$3{,}01 \cdot 10^4 \pm 510$	"

1.2.2 Diskussion

Die Auswertung der Messungen in gekreuzten Freistrahlen ist in Abb. 12 wiedergegeben. Reaktionseffekte konnten nur für m/e = 26,27 und 28 registriert werden.

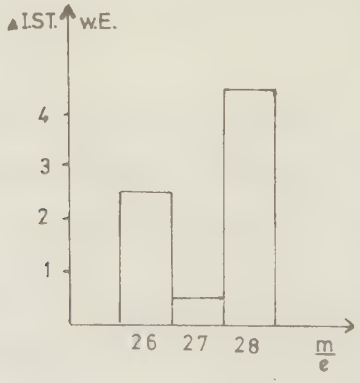

Abb. 12: Produktbildung der Reaktion O + C_2H_4 in gekreuzten Freistrahlen

Bei größeren Umsätzen in der Laval-Düse konnten zusätzlich Zunahmen auf den Massenlinien 2,25 und 56 und die Abnahme des Methylazetylens (Propin) beobachtet werden. Die Ergebnisse aus Tabelle 18 sind in Abb. 13 dargestellt.

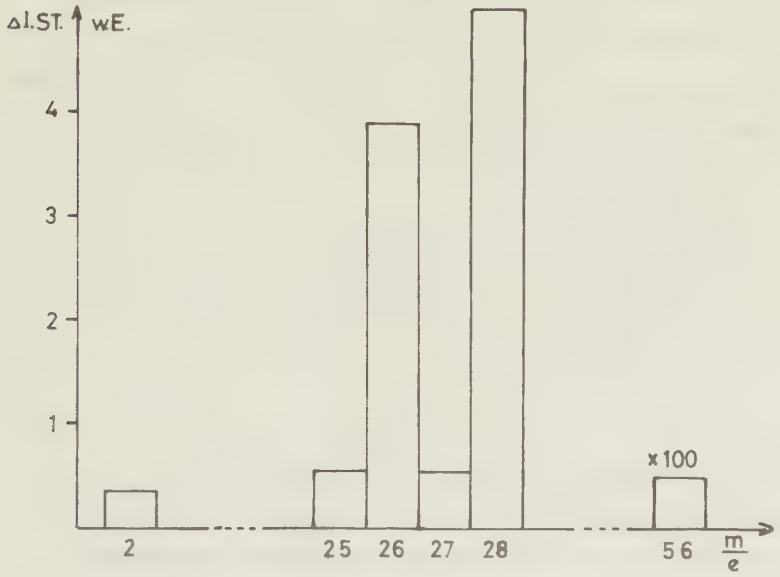

Abb. 13: Produktbildung der Reaktion O + C_3H_4 in der Laval-Düse

Die Summe der Molmassen der Produkte eines Elementarschrittes O + C_3H_4 muß 56 betragen. Da außer geringfügigen Zunahmen für m/e = 56 keine höheren Massen als m/e = 28 beobachtet wurden, werden Kohlenmonoxid (M=28) und ein Teilchen der Summenformel C_2H_4 (M=28) gebildet.

Wenn Äthylen (C_2H_4) direkt entsteht, so sollten die Intensitäten der Signale auf den Massenlinien 26 und 27 dem Bruchstückspektrum des Äthylens bei der jeweiligen Ionisierungsenergie entsprechen. Deshalb wurde Äthylen an Stelle des Methylazetylens in den Reaktor gegeben, und das Massenspektrum ohne Einschalten der Mikrowellenentladung registriert. In Tabelle 19 sind die Ergebnisse für eine Ionisierungsenergie von 29,5eV wiedergegeben.

Tabelle 19:

m/e	Intensität(w.E.)
28	100
27	36
26	30

Aus dem Bruchstückspektrum des Äthylens folgt für das Verhältnis der Intensitäten der Massenlinien 26 und 27 I_{27}/I_{26}= 1,2. Aus den Messungen in gekreuzten Freistrahlen ergibt sich für das gleiche Verhältnis der Wert 0,2 (s.Abb.12) und in der Laval-Düse wird gefunden: I_{27}/I_{26}= 0,12 (s.Tabelle 16). Die Bildung von Äthylen im ersten Reaktionsschritt kann somit ausgeschlossen werden.

Hingegen ist es mit den Meßergebnissen vereinbar, daß das in (1,5) vorgeschlagene Äthylidenradikal CH_3CH gebildet wird, dessen Rekombinationsprodukt Buten -2 im Strömungssystem bei höherem Druck nachgewiesen wurde[35].

Aus den relativen Intensitäten der Signale für m/e = 2,25 und 26 kann geschlossen werden, daß das Carben CH_3CH innerhalb der Meßzeit ($2 \cdot 10^{-5}$sec) teilweise zu Wasserstoff und Azetylen zerfällt. In diesem Fall müssen H_2 und C_2H_2 in gleichen Mengen entstehen. Die Änderung der Intensität für die entsprechenden Massenlinien durch die Reaktion beträgt: $\Delta 26(C_2H_2)/\Delta 2(H_2) = 10,8$. Eine Eichmessung ergab für die relativen Empfindlichkeiten $E(C_2H_2)/E(H_2) = 11,4$. Diese Ergebnisse stimmen gut überein. Die geringe Abweichung kann dadurch entstehen, daß die zusätzliche, geringfügige Belegung der Massenlinien 2 und 26 durch Bruchstückionen des CH_3CH bzw. des C_2H_2 nicht berücksichtigt wurde.

Die Intensität der Bruchstückionen $C_2H_2^+$ und C_2H^+, die aus dem verbliebenen CH_3CH stammen, sollte bei der verwendeten Ionisierungsenergie von 29,5eV so gering sein, daß die relative Intensität der Signale aus der Reaktion für m/e = 25 und 26 zur Identifizierung des Azetylens benutzt werden kann. Für reines Azetylen ergibt sich das Verhältnis $I_{25}/I_{26} = 0,16$. Die Intensitätsänderung durch die Reaktion $O + C_3H_4$ für die gleichen Massen beträgt $I_{25}/I_{26} = 0,14$ (s.Tabelle18). Das Ausmaß des Zerfalls des CH_3CH-Radikals kann aus dem Verhältnis des gebildeten Azetylens zum verbrauchten Methylazetylen bestimmt werden. Aus Tabelle 18 folgt

$\Delta 26(C_2H_2)/\Delta 40(C_3H_4) = 0{,}37$. Die relative Empfindlichkeit des C_3H_4 ist um den Faktor 1,3 größer als die des C_2H_2, so daß dieses Ergebnis bedeutet, daß 48% des CH_3CH in der Laval-Düse zu C_2H_2 und H_2 zerfallen sind.
Da die Zunahme für m/e = 27 ein Maß für die CH_3CH-Konzentration ist, folgt aus dem Vergleich der Messungen in gekreuzten Freistrahlen (s.Abb.12) und in der Laval-Düse (s.Abb.13), daß bei niedrigerem Druck, d.h. in gekreuzten Freistrahlen, weniger CH_3CH zu C_2H_2 und H_2 zerfällt. Da das Eichspektrum des CH_3CH nicht bekannt ist, muß auf eine quantitative Angabe verzichtet werden.
Messungen bei höherem Druck (P_S= 7 Torr) in der Laval-Düse erwiesen sich wegen des hohen Ionenquellendrucks ($2 \cdot 10^{-5}$ Torr) als zu ungenau, um für diesen Bereich den Anteil des CH_3CH-Zerfalls anzugeben.
Wie aus Tabelle 18 hervorgeht, wird in der Laval-Düse ein kleines Signal auf der Massenlinie 56 (C_3H_4O) gefunden. Seine Intensität relativ zum Methylazetylenverbrauch wächst über den Druckbereich P_S= 3-7 Torr von $\Delta 56/\Delta 40 = 0{,}0005$ auf 0,017. Hier gilt das Gleiche wie bei der Reaktion O + C_2H_2 für das Signal auf der Massenlinie 42.
Andere mögliche Produkte (CH_2,CH_3,HCO,H_2C_2O) konnten nicht nachgewiesen werden (s.Tabelle16).
Die oben genannten Überlegungen führten zu dem Schluß, daß Sauerstoffatome mit Methylazetylen direkt zu Kohlenmonoxid reagieren, und unter Wanderung eines H-Atoms

das entsprechende Carben gebildet wird. Dessen Zerfall zu Azetylen und Wasserstoff kann beobachtet werden.

(1,5) $O + C_3H_4 \longrightarrow CO + CH_3CH \downarrow C_2H_2 + H_2$

Diese Ergebnisse befinden sich im Einklang mit der Analyse von Zwischen- und Endprodukten im Strömungssystem [35].

1.3. Die Reaktion O + C_4H_6 (Butin -1)

Eine direkte Bestimmung der Primärprodukte für diese Reaktion liegt bisher nicht vor. Messungen im Strömungssystem [36] deuten daraufhin, daß die O-Atome in gleicher Weise wie beim C_2H_2 und C_3H_4 die C-C-Dreifachbindung angreifen.

1.3.1 Meßergebnisse

a) Gekreuzte Freistrahlen

Reaktionsbedingungen:

ϕ_{He}= 17cm^3/sec, ϕ_{O_2}= 0,1cm^3/sec, P_S= 10 Torr,

$P_K(C_4H_6)$= 25 Torr = 0,5cm^3/sec, P_{RK}= $2 \cdot 10^{-3}$ Torr.

Wegen des linienreichen Bruchstückspektrums des Äthylazetylens konnte die Produktbildung nur bei Anwendung einer Ionisierungsenergie von 24,5eV untersucht werden. Die gefundenen Zunahmen für m/e = 28,41 und 42 sind in Tabelle 20 aufgeführt.

Tabelle 20:

m/e	+ C_4H_6		+ Ar	Signalhöhe (V)
	- E	+ E	± E	Vollausschlag=100
28	87	91,5	0	0,03
41	38	40	0	0,01
42	5	10	0	0,01

b) Laval-Düsen-Reaktor

Reaktionsbedingungen:

ϕ_{He}= 2,5cm^3/sec, ϕ_{O_2}= 0,1cm^3/sec, P_S= 2,8 Torr,

$P_K(C_4H_6)$= 22 Torr, d = 8mm, IE = 24,5eV.

Tabelle 21:

m/e	+ C_4H_6		+ Ar	Signalhöhe (V)
	- E	+ E	± E	Vollausschlag=100
28	90	92	0	0,3
41	1	9	0	0,03
42	1,5	17	0	0,03
70	2,0	3,5	0	0,01

Zur Identifizierung des Teilchens, das auf m/e = 41 und 42 gebildet wird, wurden diese Massenlinien mit modulierter Atomerzeugung und synchroner Ionenzählung in Abhängigkeit von der Ionisierungsenergie beobachtet. Die Zählzeit betrug jeweils 500 Sekunden (s.Tabelle 22). In diesen Experimenten konnte auch der Umsatz des C_4H_6 von 0,5% nachgewiesen werden.

Tabelle 22:

m/e	Impulse/500sec	IE(eV)
41	4300 ± 3080	29,5
42	13600 ± 720	29,5
41	5600 ± 1180	27,0
42	9160 ± 470	27,0
41	7100 ± 1030	24,5
42	14000 ± 460	24,5
41	4800 ± 560	22,0
42	11400 ± 390	22,0

Die Zunahme für m/e = 70 relativ zum Umsatz des Äthylazetylens wurde im Laval-Düsen-Reaktor in einem Druckbereich von P_S= 3-7 Torr mit einer Zählzeit von 600sec beobachtet.

Tabelle 23:

m/e	Intensität	P_S(Torr)
54	$-1{,}05\cdot10^{7} \pm 3{,}5\cdot10^{5}$	3,0
70	$1{,}28\cdot10^{4} \pm 6{,}3\cdot10^{2}$	3,0
54	$-3{,}26\cdot10^{6} \pm 2{,}5\cdot10^{5}$	7,0
70	$1{,}52\cdot10^{4} \pm 4{,}0\cdot10^{2}$	7,0

1.3.2 Dikussion

Es wurden Produkte auf den Massenlinien 28,41 und 42 in beiden verwendeten Anordnungen nachgewiesen (s.Abb.14).

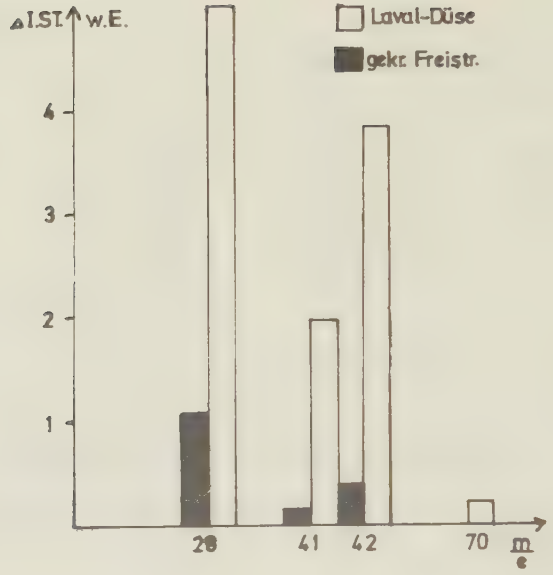

Abb. 14: Produktbildung der Reaktion O + Butin -1

In der Laval-Düse wird zusätzlich ein Teilchen der Masse 70 gefunden. Die Signalhöhe für m/e = 70 relativ zum Äthylazetylenverbrauch steigt von $\Delta 70/\Delta 54 = 0{,}006$ auf 0,023, wenn der Druck P_S vor der Laval-Düse von 3 auf 7 Torr erhöht wird.

Die Zunahmen für m/e = 28,41 und 42 lassen sich als Bildung von Kohlenmonoxid und einem Teilchen der Summenformel C_3H_6 deuten. Zu dessen Identifizierung wurde das Verhältnis 42/ 41 in Abhängigkeit von der Ionisierungsenergie bestimmt (s.Tabelle 22 und Abb.15).

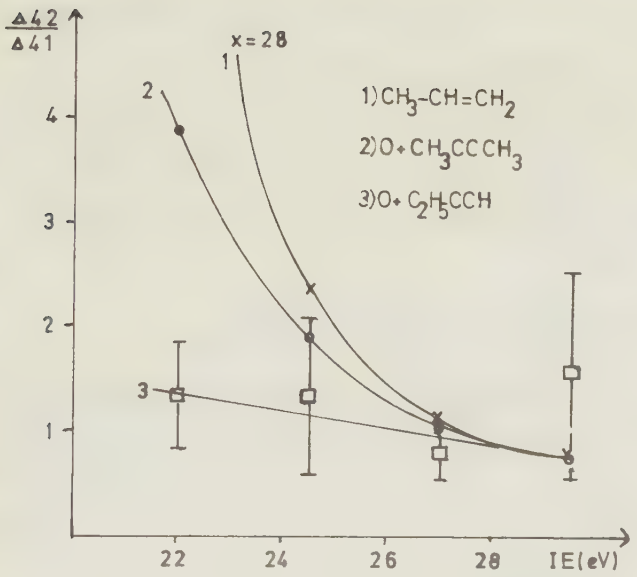

Abb. 15: I.St.42/ I.St.41 in Abhängigkeit von der Ionisierungsenergie

Das entsprechende Verhältnis aus dem Bruchstückspektrum des Propens (C_3H_6) weicht mit abnehmender Elektronenenergie weit von dem Verlauf des in der Reaktion O + Äthylazetylen gebildeten Produktes ab. Das Reaktionsprodukt kann also nicht die Konfiguration des Propengrundzustandes besitzen. Entweder es handelt sich um ein angeregtes Propen oder um das C_2H_5CH-Radikal. Da das Rekombinationsprodukt des Äthylcarbens, Hexen-3, bei hohen Drucken (50 Torr) im Strömungssystem gaschromatographisch nachgewiesen wurde [36], kann der

Primärschritt der Reaktion wie folgt formuliert werden:

(1,6) $O + HC{\equiv}C\text{-}C_2H_5 \longrightarrow CO + HC\text{-}C_2H_5$

Sauerstoffatome reagieren nach diesen Ergebnissen in gleicher Weise mit Butin-1 wie mit dessen niederen Homologen unter direkter CO-Abspaltung und Bildung eines Carbens.

1.4. Die Reaktion O + C_4H_6 (Butin-2)

Zur Klärung der Frage, ob auch dann CO direkt gebildet wird, wenn die C-C-Dreifachbindung beidseitig substituiert ist, wurde die Reaktion O + Butin-2 (Dimethylazetylen) untersucht.

1.4.1 Meßergebnisse

Diese Reaktion wurde nur in der Laval-Düse untersucht.

Reaktionsbedingungen:

ϕ_{He}= 3,0cm^3/sec, ϕ_{O_2}= 0,1cm^3/sec, P_S= 3,0 Torr,

$P_K(C_4H_6)$= 2 Torr, d = 8mm, IE = 29,5eV.

Es wurden 30% des Butin-2 umgesetzt. In Tabelle 24 sind die Reaktionseffekte wiedergegeben.

Tabelle 24:

m/e	+ C_4H_6		+ Ar	Signalhöhe (V)
	- E	+ E	± E	Vollausschlag=100
17	9,5	13	1,5	0,1
28	23	36	0,4	3,0
41	1,5	36,5	0	0,3
42	0,5	52,5	0	0,3
70	3	13	2,6	0,03

Auch bei dieser Reaktion wurde zur Identifizierung des Teilchens mit der Molmasse 42 das Verhältnis $\Delta 42/\Delta 41$ als Funktion der Ionisierungsenergie bestimmt. (s.Tabelle 25)

Tabelle 25:

m/e	- E	+ E	IE(eV)	Signalhöhe (V) Vollausschlag=100
41	1	42	29,5	0,3
42	0,5	60	"	"
41	1	31	27,0	"
42	0,2	63	"	"
41	0,5	12	24,5	"
42	0	44	"	"
41	0	5,5	22,0	0,1
42	0	43	"	"

Für diese Reaktion wurde ebenfalls die Intensität des Signals auf der Massenlinie des Additionskomplexes (m/e = 70) relativ zur Abnahme des Dimethylazetylens für zwei verschiedene Drucke P_S bestimmt (s.Tabelle 26). Die Zählzeit betrug jeweils 600sec.

Tabelle 26:

m/e	Intensität	P_S(Torr)
54	$-2,40 \cdot 10^6 \pm 2,0 \cdot 10^4$	2,8
70	$1,56 \cdot 10^4 \pm 3,5 \cdot 10^2$	2,8
54	$-2,82 \cdot 10^6 \pm 2,4 \cdot 10^4$	7,0
70	$3,62 \cdot 10^4 \pm 1,8 \cdot 10^3$	7,0

1.4.2 Diskussion

In Abbildung 16 ist das Massenspektrum der Reaktion O + Dimethylazetylen gezeigt. Als Hauptprodukte werden CO(m/e = 28) und ein Teilchen der Summenformel C_3H_6 (m/e = 42) gebildet.

Die geringe Zunahme auf der Massenlinie 17, die eine H-Abstraktion als Nebenreaktion anzeigt, liegt bei 0,1% bezüglich des Dimethylazetylenumsatzes.

Die Intensität des C_4H_6O-Signals (m/e = 70) relativ zum Verbrauch des Dimethylazetylens (m/e = 54) steigt von $\Delta 70/\Delta 54 = 0,007$ auf 0,013, wenn der Druck P_S von 2,8 auf 7 Torr erhöht wird.

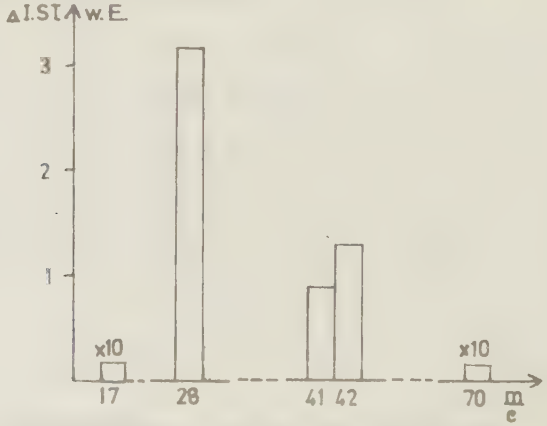

Abb. 16: Produktbildung der Reaktion O + Butin-2

Aus Abbildung 15 geht hervor, daß das gebildete C_3H_6 (m/e=42) weder mit Propen noch mit dem Produkt der Reaktion O + Äthylazetylen identisch ist. Es ist entweder ein angeregtes Propen oder Dimethylcarben gebildet worden. Für letzteres spricht, daß in Messungen im Strömungssystem [37] bei höherem Druck die Zunahme einer Massenlinie beobachtet wurde, die dem Rekombinationsprodukt des Dimethylcarbens entspricht.
Der Hauptreaktionskanal ist die Bildung von Kohlenmonoxid und Dimethylcarben.

(1,7) $O + H_3C{\equiv}C{-}C{-}CH_3 \longrightarrow CO + H_3C{-}C{-}CH_3$

Dieser Einleitungsschritt der Reaktion steht im Einklang mit Endproduktanalysen im Strömungssystem [37,38].

1.5 Mechanismus der Reaktion O + R'C≡CR"

Die Hauptprodukte der Reaktionen zwischen Sauerstoffatomen und Alkinen sind in Tabelle 27 zusammengefaßt.

Tabelle 27:

Reaktion	Hauptprodukte
$O + HC{\equiv}C{-}H$	$CO + H{-}C{-}H$
$O + HC{\equiv}C{-}CH_3$	$CO + H{-}C{-}CH_3$
$O + HC{\equiv}C{-}C_2H_5$	$CO + H{-}C{-}C_2H_5$
$O + CH_3C{\equiv}C{-}CH_3$	$CO + CH_3{-}C{-}CH_3$

In der Laval-Düse, d.h. bei höherem Druck als in gekreuzten Freistrahlen, werden jeweils kleine Signale auf den Massenlinien der Additionskomplexe $R'R''C_2O$

(C_2H_2O, C_3H_4O, C_4H_6O) gefunden, deren relative Intensität mit Erhöhung des Druckes in der Reaktionszone ansteigt. Für die Reaktion $O + C_2H_2$ wird als Nebenweg (3%) die Bildung von H-Atomen und HC_2O-Radikalen beobachtet. Der Angriff des Sauerstoffatoms auf die Dreifachbindung kann für die vier untersuchten Alkine nach einem einheitlichen Mechanismus beschrieben werden.

$$O + R'-C\equiv C-R'' \longrightarrow CO + R'-C-R''$$

Es wird im Primärschritt Kohlenmonoxid abgespalten und der Rest R' (H,CH_3) wandert an das andere Kohlenstoffatom und bildet das entsprechende Carben.

2. Die Reaktionen von O-Atomen mit Alkenen

Die Primärprodukte der Reaktionen zwischen O-Atomen und den drei einfachsten ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Äthen, Propen, Buten -1) wurden direkt bestimmt.

2.1 Die Reaktion $O + C_2H_4$ (Äthen)

Einige Autoren [39,40] schlagen für diese Reaktion den folgenden ersten Schritt vor:

(2,1) $O + C_2H_4 \longrightarrow CH_2 + H_2CO$ $\quad \Delta H_R^o = -66{,}2$ KJ/Mol

Andere Arbeitsgruppen [34, 41, 42, 43] bevorzugen als Hauptreaktionskanal

(2,2) $O + C_2H_4 \longrightarrow CH_3 + HCO$ $\quad \Delta H_R^o = -137$KJ/Mol

und als Nebenweg wird nach Messungen in Strömungssystemen [42, 44] und in gekreuzten Freistrahlen [43]

(2,3) $O + C_2H_4 \longrightarrow H_2C_2O + H_2$ $\quad \Delta H_R^o = -371{,}2$ KJ/Mol

angenommen.

2.1.1 Meßergebnisse

a) Gekreuzte Freistrahlen

Reaktionsbedingungen:

$\phi_{He} = 18 cm^3/sec$, $\phi_{O_2} = 0{,}86 cm^3/sec$, $P_S = 12$ Torr,

$P_K(C_2H_4) = 20$ Torr, $P_{RK} = 2 \cdot 10^{-3}$ Torr, IE = 70eV.

Zunahmen wurden nur für m/e = 15 und 29 beobachtet.

Tabelle 28:

m/e	- E	+ E
15	44	49
29	96	100

Signalhöhe 0,03V, Vollausschlag=100.

b) Laval-Düsen-Reaktor

Reaktionsbedingungen:

ϕ_{He}= 2,0cm^3/sec, ϕ_{O_2}= 0,1cm^3/sec, P_S= 2,8 Torr,

$P_K(C_2H_4)$= 20 Torr, d = 8mm, IE = 29,5eV.

Es wurde mit modulierter Mikrowellenentladung und synchroner Ionenzählung gemessen. Die Zahl der Impulse in 500 Sekunden sind in Tabelle 29 eingetragen. Zusätzliche Messungen bei einem Druck von P_S= 7,5 Torr brachten keine reproduzierbaren Ergebnisse und führten wegen der starken Wandbelegung der Ionenquelle mit Äthen zu Schwankungen im Ionenstrom.

Tabelle 29:

m/e	Impulse/500sec
2	$1{,}54\cdot10^5 \pm 3{,}3\cdot10^3$
15	$2{,}93\cdot10^5 \pm 3{,}4\cdot10^3$
28	$-2{,}34\cdot10^7 \pm 7{,}1\cdot10^5$
29	$1{,}44\cdot10^6 \pm 3{,}5\cdot10^4$
42	$2{,}30\cdot10^5 \pm 3{,}4\cdot10^3$

2.1.2 Diskussion

In der Laval-Düse konnten die Produkte H_2, CH_3, HCO und H_2C_2O nachgewiesen werden (Abb.17).

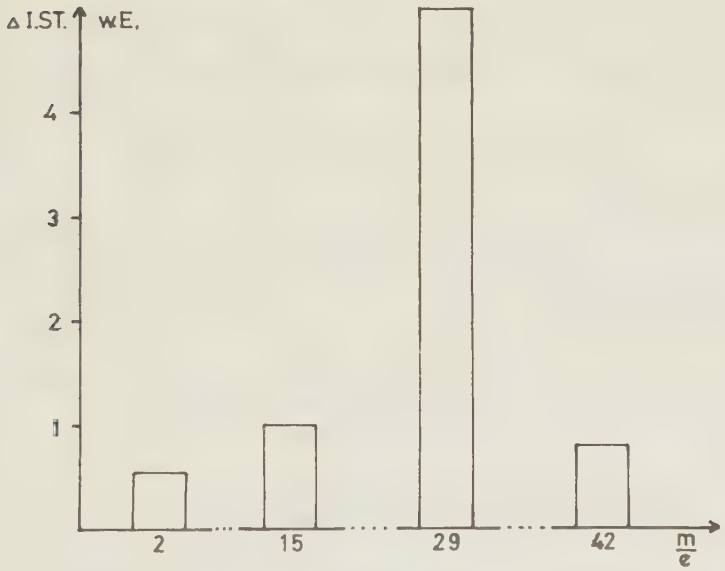

Abb. 17: Produktbildung der Reaktion O + C_2H_4 in der Laval-Düse

In einer Messung in gekreuzten Freistrahlen wurden nur CH_3 und HCO gefunden, die auch nach den Ergebnissen in der Laval-Düse die Hauptprodukte (80% der gezählten Impulse) darstellen. Der Anteil am Reaktionsverlauf dürfte noch größer sein; denn die relative massenspektrometrische Empfindlichkeit der stabilen Substanzen H_2 und C_2H_2O sollte größer sein als die der Radikale CH_3 und HCO.

In der Laval-Düse wurde die relative Empfindlichkeit von Wasserstoff[$E(H_2)$] und Äthen[$E(C_2H_4)$] bestimmt: $E(C_2H_4)/E(H_2) = 7{,}2$. Durch Vergleich der Zunahme für m/e = 2 mit der Abnahme von m/e = 28 (s.Tabelle 29) ergibt sich, daß der Anteil der Bildung von Wasserstoff und Keten im Primärschritt an der Gesamtreaktion 4,7% beträgt. Dieser Wert stimmt gut mit den Angaben aus [42] und [44] überein.

Reaktion (2,2) konnte somit als Hauptreaktionsweg bestimmt werden:

$$O + C_2H_4 \longrightarrow HCO + CH_3$$

Der Reaktionskanal (2,3)

$$O + C_2H_4 \longrightarrow H_2 + H_2C_2O$$

konnte als Nebenweg in der Laval-Düse nachgewiesen werden.

2.2 Die Reaktion $O + C_3H_6$ (Propen)

Neben verschiedenen anderen Gruppen [45-47] ist diese Reaktion von HERBRECHTSMEIER [23] im Strömungssystem und von GUTMAN et al. [4] in gekreuzten Freistrahlen untersucht worden.

2.2.1 Meßergebnisse

a) Messung in gekreuzten Freistrahlen

Reaktionsbedingungen:

$\phi_{He} = 18 cm^3/sec$, $\phi_{O_2} = 0{,}86 cm^3/sec$, $P_S = 12$ Torr, $P_{RK} = 2 \cdot 10^{-3}$ Torr, IE = 27,0eV.

Zunahmen konnten auf den in Tabelle 30 eingetragenen Massenlinien beobachtet werden.

Tabelle 30:

m/e	+ C_3H_6		+ Ar	Signalhöhe (V)
	- E	+ E	± E	Vollausschlag=100
15	2,8	5,6	0	0,01
29	38,6	42,8	0,5	0,03
30	11,8	27,5	3,0	0,01
43	48	65	0	0,03
56	9	10	1	0,01

Diese Ergebnisse konnten mit modulierter Atomerzeugung und synchroner Ionenzählung über jeweils 500 Sekunden bestätigt werden.

Tabelle 31:

m/e	Impulse/500sec
15	$4,18 \cdot 10^2 \pm 2,5 \cdot 10^2$
29	$2,51 \cdot 10^3 \pm 1,6 \cdot 10^3$
30	$2,97 \cdot 10^3 \pm 8,0 \cdot 10^2$
43	$1,16 \cdot 10^4 \pm 1,6 \cdot 10^3$
56	$-2,63 \cdot 10^2 \pm 3,0 \cdot 10^2$

b) Laval-Düse

Reaktionsbedingungen:

$\phi_{He} = 3,0 cm^3/sec$, $\phi_{O_2} = 0,12 cm^3/sec$, $P_S = 3,5$ Torr,

$P_K(C_3H_6) = 14$ Torr $= 0,25 cm^3/sec$, d = 8mm,

Modulationsfrequenz 1,6 Hz.

Tabelle 32:

m/e	IE: 29,5eV Impulse/600sec	IE: 70eV Impulse/600sec
42	$-6{,}65 \cdot 10^5 \pm 2{,}1 \cdot 10^4$	$-5{,}85 \cdot 10^5 \pm 3{,}7 \cdot 10^3$
2	$4{,}43 \cdot 10^3 \pm 3{,}9 \cdot 10^2$	$5{,}77 \cdot 10^4 \pm 3{,}5 \cdot 10^3$
15	$1{,}11 \cdot 10^5 \pm 1{,}6 \cdot 10^3$	$4{,}87 \cdot 10^4 \pm 3{,}6 \cdot 10^3$
27	$7{,}52 \cdot 10^4 \pm 5{,}0 \cdot 10^3$	$1{,}57 \cdot 10^5 \pm 7{,}7 \cdot 10^3$
28	$4{,}97 \cdot 10^5 \pm 2{,}7 \cdot 10^3$	$5{,}80 \cdot 10^5 \pm 3{,}5 \cdot 10^3$
29	$3{,}44 \cdot 10^5 \pm 1{,}6 \cdot 10^3$	$5{,}74 \cdot 10^5 \pm 3{,}2 \cdot 10^3$
30	$3{,}50 \cdot 10^5 \pm 1{,}2 \cdot 10^3$	$2{,}65 \cdot 10^5 \pm 1{,}1 \cdot 10^3$
43	$4{,}76 \cdot 10^4 \pm 1{,}8 \cdot 10^3$	$7{,}42 \cdot 10^4 \pm 1{,}5 \cdot 10^3$
56	$1{,}13 \cdot 10^4 \pm 3{,}6 \cdot 10^2$	$7{,}30 \cdot 10^3 \pm 3{,}3 \cdot 10^2$

Messungen bei höherem Druck vor der Düse (P_S= 7,5 Torr) führten zu den gleichen Schwierigkeiten wie in 2.1.1 beschrieben.

2.2.2 Diskussion

Die in beiden Reaktortypen beobachteten Zunahmen auf den Massenlinien 15,28,29,30 und 43 lassen sich mit der Bildung folgender Teilchen erklären: CH_3, C_2H_5, HCO, CH_3CO, C_2H_4 und H_2CO. Bei Verwendung der Laval-Düse wurden zusätzlich Signale geringer Intensität für m/e = 2 und 56 registriert.

In Abbildung 18 sind die Zunahmen für Ionisierungsenergien von 29,5 und 70eV wiedergegeben. Die Variation der Elektronenenergie dient der qualitativen Produktanalyse. Auf der Massenlinie 30 wird in diesem System nur H_2CO registriert. Das Verhältnis der Intensitäten

I_{30}/I_{29} wächst mit sinkender Ionisierungsenergie, weil die Bruchstückbildung des H_2CO (HCO^+,m/e = 29) abnimmt. Die Zunahme für m/e = 28 sollte nicht nur von den Bruchstückionen CO^+ und $C_2H_4^+$ des Formaldehyds, des HCO- und des C_2H_5-Radikals herrühren, sondern in erheblichem Maße durch Äthen (C_2H_4) hervorgerufen werden, weil das Verhältnis I_{28}/I_{27} ebenso abnimmt wie für reines Äthen. Diese Schlüsse sind nur gültig, wenn HCO- und C_2H_5-Radikale einerseits und Äthen und Formaldehyd andererseits in vergleichbaren Mengen gebildet werden, und man annehmen kann, daß stabile Teilchen massenspektrometrisch empfindlicher nachzuweisen sind als Radikale.

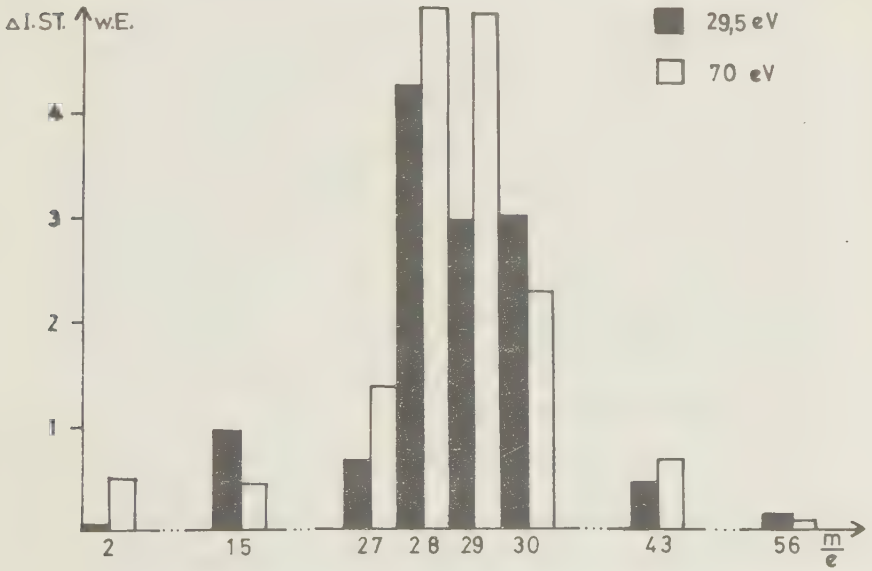

Abb. 18: Produktbildung der Reaktion O+Propen in der Laval-Düse

Qualitativ stimmen die Meßergebnisse mit der Annahme von drei parallelen Einleitungsschritten überein.

		ΔH_R^o [KJ/Mol]
(2,4)	$O + C_3H_6 \longrightarrow HCO + C_2H_5$	-127
(2,5)	$O + C_3H_6 \longrightarrow CH_3CO + CH_3$	-153
(2,6)	$O + C_3H_6 \longrightarrow H_2CO + C_2H_4$	-325,5

Dieser Mechanismus wird auch nach Messungen in Strömungssystemen vorgeschlagen [23], während in [4] nur (2,4) und (2,5) als Hauptwege der Reaktion $O+C_3H_6$ angesehen werden. Allerdings konnte das CH_3CO-Radikal nicht nachgewiesen werden. Es wird dessen Zerfall in CH_3 und CO angenommen. Eine quantitative Auswertung der vorliegenden Meßdaten hinsichtlich der drei Reaktionskanäle ist nicht möglich, weil die Bruchstückspektren und relativen Empfindlichkeiten für die gebildeten Radikale nicht vorliegen.
Die in der Laval-Düse zusätzlich beobachteten Zunahmen für m/e = 2 und 56 können als Bildung von H_2 und C_3H_4O interpretiert werden. Durch Bestimmung der relativen Empfindlichkeit von C_3H_6 und H_2 bei einer Ionisierungsenergie von 29,5eV [$E(C_3H_6)/E(H_2)$= 2,5], konnte der Anteil des Schrittes, der zu H_2 und C_3H_4O führt, zu $\leq$1,6% bestimmt werden, d.h.

(2,7) $\quad O + C_3H_6 \longrightarrow H_2 + C_3H_4$

stellt nur einen Nebenweg der Reaktion dar. Der Wert 1,6% ist deshalb eine obere Grenze, weil auf der Massenlinie 2

auch Bruchstückionen H_2^+ anderer Produkte in unbekannter Höhe registriert werden.

2.3 Die Reaktion O + C_4H_8 (Buten-1)

Das einfachäthylsubstituierte Derivat des Äthens wurde als drittes Glied der homologen Reihe der Alkene ausgewählt, um das Verhalten von Sauerstoffatomen gegenüber C-C-Doppelbindungen zu untersuchen. Die schnelle Reaktion [k(300°K)= $2{,}3 \cdot 10^{12} cm^3$/Mol sec] [48] sollte nach den Ergebnissen von 2.1 und 2.2 in mehreren parallelen Einleitungsschritten ablaufen.

2.3.1 Meßergebnisse

a) Messung in gekreuzten Freistrahlen

Reaktionsbedingungen:

ϕ_{He}= 18cm^3/sec, ϕ_{O_2} = 0,85cm^3/sec, P_S= 12 Torr, $P_K(C_4H_8)$ = 23 Torr, P_{RK}= $5 \cdot 10^{-3}$ Torr, IE = 29,5eV.

Tabelle 33:

m/e	+ C_4H_8		+ Ar	Signalhöhe (V)
	- E	+ E	± E	Vollausschlag=100
15	14	18	0	0,01
29	25,3	27,4	0	0,1
30	7,3	8,6	1,0	0,1
43	50,2	51,7	0,5	0,1
57	35,6	38,0	0	0,03
70	14	19	2	0,03

b) Laval-Düse

Reaktionsbedingungen:

ϕ_{He}= 1,7cm^3/sec, ϕ_{O_2}= 0,12cm^3/sec, P_S= 2,5 Torr,

$P_K(C_4H_8)$ = 32 Torr, IE = 29,5eV.

Tabelle 34:

m/e	+ C_4H_8		+ Ar	Signalhöhe (V)
	- E	+ E	± E	Vollausschlag=100
15	18,0	22,3	0	0,03
17	3,5	5,0	1,5	0,03
29	29,0	29,5	0	0,3
30	1,5	3,0	0,5	0,3
43	2,0	12,5	0	0,03
57	4,0	6,0	0	0,03
70	3,0	8,0	0,5	0,01

Mit modulierter Atomerzeugung und phasenempfindlichem Nachweis konnte in der Laval-Düse auch für m/e = 2 eine Zunahme beobachtet werden. Durch Auszählen der jeweiligen Massenlinien über 600 Sekunden konnten die Meßfehler, die bei den in Tabelle 34 angegebenen Werten bis zu 50% betragen können, je nach Signal auf 10% oder weniger gesenkt werden. Die Meßwerte sind in Tabelle 35 wiedergegeben.

Reaktionsbedingungen:

ϕ_{He}= 3,0cm^3/sec, ϕ_{O_2}= 0,11cm^3/sec, $P_K(C_4H_8)$= 25 Torr,

P_S= 3,0 Torr, IE = 29,5eV, d = 8mm.

Tabelle 35:

m/e	Impulse/600sec
56	$-3{,}25 \cdot 10^5 \pm 1{,}5 \cdot 10^4$
2	$1{,}52 \cdot 10^4 \pm 6{,}0 \cdot 10^2$
15	$6{,}84 \cdot 10^4 \pm 1{,}0 \cdot 10^3$
27	$3{,}81 \cdot 10^4 \pm 1{,}5 \cdot 10^3$
28	$3{,}04 \cdot 10^4 \pm 3{,}9 \cdot 10^3$
29	$3{,}12 \cdot 10^5 \pm 6{,}0 \cdot 10^3$
30	$1{,}10 \cdot 10^5 \pm 3{,}8 \cdot 10^3$
42	$6{,}47 \cdot 10^4 \pm 2{,}3 \cdot 10^3$
43	$5{,}98 \cdot 10^4 \pm 1{,}0 \cdot 10^3$
57	$2{,}30 \cdot 10^4 \pm 1{,}9 \cdot 10^3$
70	$5{,}95 \cdot 10^3 \pm 2{,}3 \cdot 10^2$

2.3.2 Diskussion

Die Meßergebnisse können als parallele Bildung von zehn Primärprodukten gedeutet werden: CH_3(m/e = 15), C_2H_5(29), C_3H_7(43), HCO(29), CH_3CO(43), C_2H_5CO(57), H_2CO(30), C_3H_6(42), C_4H_6O(70) und H_2(2).
Die Zunahmen, die auf den entsprechenden Massenlinien bei Anwendung der Laval-Düse zu verzeichnen waren, sind in Abbildung 19 dargestellt.
Über Eichmessungen der relativen massenspektrometrischen Empfindlichkeit für Wasserstoff, Propen und Buten-1 [$E(H_2)/E(C_3H_6)/E(C_4H_8)$= 1,0:2,5:1,7] können aus Tabelle 35 obere Grenzen für die Wasserstoff-($\leq$7,5%) und Propenbildung ($\leq$13,5%) angegeben werden. Die anderen Produkte sind nicht quantitativ erfaßbar und tragen teilweise durch Bruchstückbildung zu den Signalen für m/e = 2 und 42 bei.

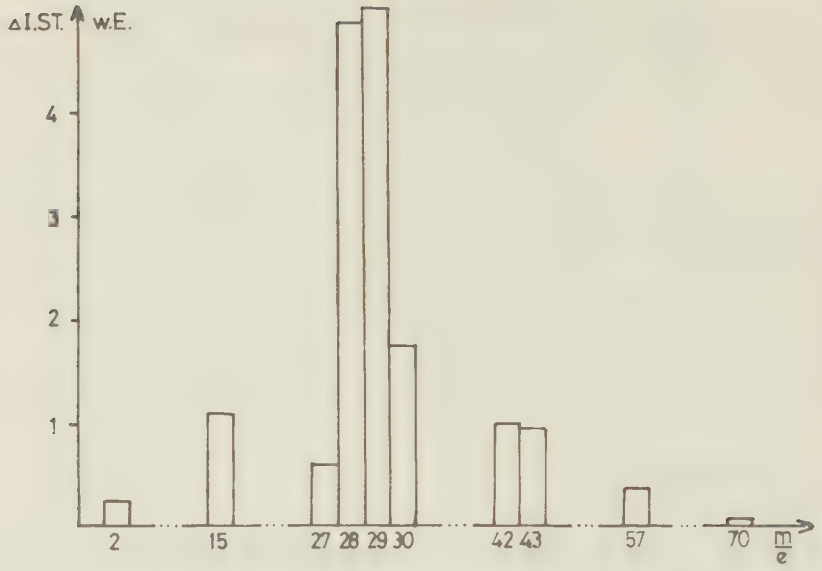

Abb. 19: Produktbildung der Reaktion O + Buten-1 in der Laval-Düse

Unter Annahme des gleichen Schemas wie für O + C_3H_6 können fünf parallele Einleitungsschritte formuliert werden.

$$O + C_4H_8 \longrightarrow \begin{cases} HCO + C_3H_7 & (2,8) \\ CH_3CO + C_2H_5 & (2,9) \\ C_2H_5CO + CH_3 & (2,10) \\ H_2CO + C_3H_6 & (2,11) \\ C_4H_6O + H_2 & (2,12) \end{cases}$$

2.4 Mechanismus der Reaktionen $O+H_2C=CH-R$ ($R=H, CH_3, C_2H_5$)

In den untersuchten Reaktionen der Alkene mit Sauerstoffatomen werden jeweils die möglichen Acetyl-(HCO, CH_3CO, C_2H_5CO) und Alkyl-(CH_3, C_2H_5, C_3H_7) Radikale gebildet.

Der Additionskomplex der beiden höheren Homologen, Propen und Buten-1, zerfällt zusätzlich in Formaldehyd und das entsprechende Alken.

Als Nebenprodukte treten stets Wasserstoff und die Ketenhomologen (C_2H_2O, C_3H_4O, C_4H_6O) auf.

Mit steigender Kettenlänge der Alkene wächst auch die Zahl der in den Reaktionen mit Sauerstoffatomen gebildeten Primärprodukte.

3. Die Reaktion O + CH_3NH_2

Methylamin ist das mittlere Glied der isoelektronischen Reihe C_2H_6, CH_3NH_2 und N_2H_4. Die Geschwindigkeit der Reaktion mit Sauerstoffatomen (s. Tabelle 26) nimmt in der Reihenfolge Äthan, Methylamin, Hydrazin zu.

Tabelle 36:

Reaktion	$k(300°K)\,cm^3/Molsec$	
$O + C_2H_6$	$6{,}5\cdot10^8$	49)
$O + CH_3NH_2$	$5{,}5\cdot10^{11}$	(eigene Messung)
	$1{,}7\cdot10^{11}$	50)
$O + N_2H_4$	$8{,}5\cdot10^{12}$	3)

In gekreuzten Freistrahlen [2,3] wurde für die Reaktion $O + N_2H_4$ eine H_2O-Abspaltung im ersten Schritt gefunden. Es interessiert, ob die isoelektronischen Moleküle in gleicher Weise mit O-Atomen reagieren.

Für eine direkte Bestimmung der Primärprodukte ist die Umsetzung von O-Atomen mit C_2H_6 zu langsam. In Versuchen bei höherer Temperatur (450°K) konnte zwar Wasser nachgewiesen werden, nicht aber das zweite Produkt des entsprechenden Elementarschrittes; denn der Anteil des $C_2H_4^+$- Bruchstückions des Äthans ist auch noch bei niedrigen Ionisierungsenergien (19,5eV) beträchtlich. Zur genaueren Untersuchung dieser Reaktion muß ihr Umsatz durch Erhöhung der Dichte der Reaktanden oder der Temperatur vergrößert werden.

Die Reaktion $O + CH_3NH_2$ konnte wegen Belegung der Massen-

linien 17, 29 und 30 durch Bruchstückionen des Methylamins nicht in gekreuzten Freistrahlen untersucht werden, weil diese Anordnung zu geringe Umsätze liefert. Die Experimente konnten in dem Laval-Düsen-Reaktor ausgeführt werden.

3.1 Meßergebnisse

Reaktionsbedingungen:

ϕ_{He}= 2,5cm^3/sec, ϕ_{O_2}= 0,12cm^3/sec, P_S= 2,8 Torr,

$P_K(CH_3NH_2)$= 25 Torr, IE = 29,5eV.

Die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 37 wiedergegeben.

Tabelle 37:

m/e	+ CH_3NH_2		+ Ar	Signalhöhe (V)
	- E	+ E	± E	Vollausschlag=100
14	9,0	12,0	0	0,03
15	46,4	50,0	0	0,03
17	8,4	12,5	1,0	0,03
18	38,5	51,4	4,0	0,03
29	35,0	38,5	0	0,1

Unter sonst gleichen Bedingungen konnte mit modulierter Atomerzeugung und synchroner Ionenzählung auch der Umsatz des Methylamins bestimmt werden.

Tabelle 38:

m/e	Impulse/500sec
31	$-6{,}5 \cdot 10^3 \pm 9{,}0 \cdot 10^3$
30	$-1{,}3 \cdot 10^4 \pm 1{,}0 \cdot 10^4$
29	$2{,}2 \cdot 10^4 \pm 1{,}2 \cdot 10^3$
18	$1{,}9 \cdot 10^4 \pm 1{,}7 \cdot 10^3$

3.2 Diskussion

Die Produktbildung nach Tabelle 37 ist in Abbildung 20 dargestellt.

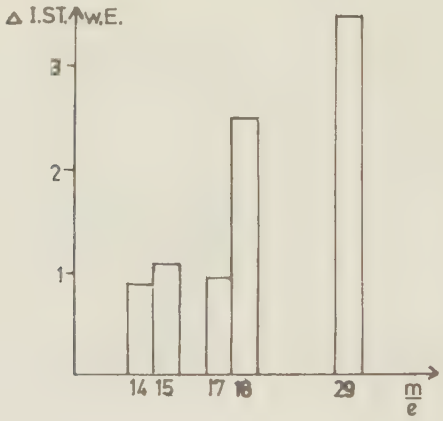

Abb. 20: Produktbildung für $O + CH_3NH_2$

Die Zunahmen für m/e = 18 und 29 lassen auf die Produkte H_2O und CH_2NH schließen, so daß analog zur Reaktion $O + N_2H_4$ folgender Primärschritt formuliert werden kann:

(3,1) $\quad O + CH_3NH_2 \longrightarrow H_2O + CH_2NH$

Das Methylenimin (CH_2NH) sollte durch Bruchstückbildung im Massenspektrometer zu den Signalen auf den Massenlinien 14 (CH_2^+,N^+), 15(NH^+, CH_3^+) und 17(NH_3^+) beitragen. So ist auch erklärbar, warum das Bruchstückspektrum des Wassers nicht zu den Änderungen des Ionenstroms durch die Reaktion paßt.

Es ist aus zwei Gründen auszuschließen, daß die beobachtete H_2O-Bildung durch Sekundärreaktion von im ersten Schritt durch H-Abstraktion gebildeten Hydroxylradikalen hervorgerufen wird.

Da ungefähr 0,1% des CH_3NH_2 umgesetzt werden, kann die Konzentration eventuell gebildeter OH-Radikale nach den Ergebnissen von III. nicht ausreichen, um durch Reaktion mit sich selbst Wasser zu bilden.

Wenn H_2O über die Sekundärreaktion

(3,2) $\quad OH + CH_3NH_2 \longrightarrow CH_2NH_2 + H_2O$

gebildet würde, müßte für m/e = 30 eine Zunahme und nicht eine Abnahme zu beobachten sein; denn auch die OH-Bildung im ersten Schritt würde ein Produkt der Molmasse 30 ergeben.

(3,3) $\quad O + CH_3NH_2 \longrightarrow OH + CH_2NH_2$

Methylamin spaltet wie das isoelektronische Hydrazin im Primärschritt der Reaktion Wasser ab. Als zweites Produkt dieses reaktiven Kanals wird das zum Diimin (N_2H_2) und Äthylen(C_2H_4) isoelektronische Methylenimin CH_2NH gebildet.

V. Zusammenfassung

Die Primärprodukte der Reaktionen von Sauerstoffatomen mit Äthin, Propin, Butin-1, Butin-2, Äthen, Propen, Buten-1 und Methylamin wurden frei von Wand- und Folgereaktionen direkt bestimmt. Dazu wurden die Reaktanden bei niedrigen Umgebungsdrucken (10^{-1}-10^{-3} Torr) in gekreuzten und konzentrischen Freistrahlen zur Reaktion gebracht. Die Produkte wurden über einen Molekularstrahleinlaß mit einem Massenspektrometer analysiert, dessen Nachweisempfindlichkeit gegenüber der handelsüblichen Ausführung durch eine chemische Modulationstechnik und synchrone Ionenzählung erhöht werden konnte.
Mit dem Laval-Düsen-Reaktor wurde, zusätzlich zu gekreuzten Freistrahlen, eine weitere Methode zur direkten Bestimmung der Primärprodukte chemischer Elementarreaktionen erfolgreich erprobt.
Die untersuchten Alkine reagieren einheitlich mit O-Atomen unter Abspaltung von Kohlenmonoxid und Bildung des entsprechenden Carbens.

$$O + H\text{-}C{\equiv}C\text{-}H \longrightarrow CO + H\text{-}C\text{-}H$$
$$O + H\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH_3 \longrightarrow CO + H\text{-}C\text{-}CH_3$$
$$O + H\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_2H_5 \longrightarrow CO + H\text{-}C\text{-}C_2H_5$$
$$O + H_3C\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH_3 \longrightarrow CO + H_3C\text{-}C\text{-}CH_3$$

Andere Reaktionsprodukte treten nur in geringen Konzentrationen (<3%) auf.

Die Alkene bilden in parallelen Einleitungsschritten Alkyl-(CH_3, C_2H_5, C_3H_7) und Acetyl-(HCO, CH_3CO, C_2H_5CO) Radikale, sowie im Fall der beiden höheren Homologen Formaldehyd und das entsprechende Alken.
Als Nebenprodukte treten stets Wasserstoff und die Ketenhomologen auf.

$$O + H_2C{=}CH_2 \longrightarrow HCO + CH_3 \qquad H_2 + C_2H_2O$$

$$O + H_2C{=}CH{-}CH_3 \longrightarrow HCO + C_2H_5 \qquad H_2 + C_3H_4O$$
$$CH_3CO + CH_3$$
$$H_2CO + C_2H_4$$

$$O + H_2C{=}CH{-}C_2H_5 \longrightarrow HCO + C_3H_7 \qquad H_2 + C_4H_6O$$
$$CH_3CO + C_2H_5$$
$$C_2H_5CO + CH_3$$
$$H_2CO + C_3H_6$$

Im ersten Schritt der Reaktion mit Methylamin bilden Sauerstoffatome, wie mit dem isoelektronischen Hydrazin, Wasser.

$$O + CH_3NH_2 \longrightarrow H_2O + CH_2NH$$

VI. Anhang

1.Verzeichnis der benutzten Bildungsenthalpien

	ΔH_f^o[KJ/mol]	Literatur
O	249,6	51)
CO	-110,6	"
HCO	33,5	"
H_2CO	-116,1	"
H_2C_2O	- 60,7	52)
CH_3CO	- 22,6	53)
C_2H_2	227,1	51)
C_3H_4	192,7	54)
C_2H_4	60,7	"
C_3H_6	24,0	51)
CH_2	360	55)
CH_3	140	54)
C_2O	287	51)
HC_2O	150	geschätzt

VII. Literaturverzeichnis

1)	H.Gg. Wagner, J. Wolfrum	Angew. Chem. 83, 561(1971)
2)	S.N. Foner, R.L. Hudson	J. Chem. Phys. 49, 3724(1968), 53, 4377(1970)
3)	M. Gehring, K. Hoyermann, H.Gg. Wagner, J. Wolfrum	Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 956(1969), Z.f.Naturforschung 25a, 675(1969)
4)	J.R. Kanofsky, D. Gutman	Chem. Phys. Lett. 15, 236(1972)
5)	J.R. Kanofsky, O. Lucas, F. Pruss, D. Gutman	J. Phys. Chem. 78, 311(1974)
6)	F.C. Fehlsenfeldt, K.M. Emerson, H.P. Broida	Rev. Sci. Instr. 36, 294(1967)
7)	E.W. Becker, W. Henckes	Z.f.Physik 146, 320(1956)
8)	D.E. Rothe	Phys. of Fluids 7, 379(1966)
9)	K. Bier, O. Hagena	Rarefied Gas Dynamics, Vol.II, Acad. Press, New York 1966,S.106
10)	R. David	Dissertation Bonn 1972
11)	K. Hoyermann, H.Gg. Wagner, J. Wolfrum	Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71, 603(1967)
12)	L.J. Kiffer, H. Dunn	Rev. mod. Physics 38, 1(1966)
13)	M. Gehring	Dissertation Göttingen 1971

14)	L. Prandtl	"Führer durch die Strömungslehre", Vieweg, Braunschweig 1942
15)	K. Oswatitsch	"Gasdynamik", Springer, Wien 1952
16)	Landolt-Börnstein	Phys.-chem. Tab.I,5.Aufl.
17)	L. Crocco	in "Fundamentals of Gas Dynamics", Princeton University Press, 1958
18)	Handbook of Cemistry and Physics	54th Edition, CRC Press, 1974
19)	R. Witthaus, K. Schügerl	Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 345(1969)
20)	J.J. Hinchen, W.M. Foley	Fourth Intern. Symp. on Rarefied Gas Dynamics, Acad.Press,New York, S. 705(1966)
21)	F.P. Del Greco, F. Kaufmann	Dic. Faraday Soz. 33, 128(1962)
22)	A.A. Westenberg, N. de Haas	J. Chem. Phys. 43, 1550(1965)
23)	P. Herbrechtsmeier	Dissertation Göttingen 1973
24)	F. Kaufmann	Progr. in Reaction Kinetics, Vol.I, S.2
25)	K.M. Saneier, H. Wise	J. Phys. Chem. 51, 1474(1969)
26)	K. Hoyermann, H.Gg. Wagner, J. Wolfrum	Z. Phys. Chem. 63, 193(1969)
27)	I.T.N. Jones, K.D. Bayes	Fourteenth Intern. Symp. on Combustion, S. 277, The Combustion Institute 1973
28)	R. Poß	Dissertation Göttingen 1971
29)	R. Sievert	Private Mitteilung

30) K. Homann, J. Warnatz — Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79, 356(1975)

31) C.A. Arrington, H. Brennen, C.P. Glass, J.v. Michael, H. Niki — J. Chem. Phys. 43, 525(1965)

32) I. Haller, G.C. Pimentel — J. Amer. Chem. Soz. 84, 2855(1962)

33) H. Gaedtke, K. Glänzer, H. Hippler, K. Luther, J. Troe — Fourteenth Intern. Symp. on Combustion, S. 295 The Combustion Institute 1972

34) J.M. Brown, B.A. Thrush — Trans. Faraday Soz. 63, 630(1967)

35) P. Herbrechtsmeier, H.Gg. Wagner — Z. Phys. Chem. NF 93, 143(1974)

36) P. Herbrechtsmeier, H.Gg. Wagner — Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79, 461(1975)

37) P. Herbrechtsmeier, H.Gg. Wagner — im Druck

38) H.E. Avery, J.J. Heath — Trans. Faraday Soz. I, 3, 512(1972)

39) L.I. Avramenko, R.V. Kolesnikova, G.I. Savinova — Isvest. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim Nauk (Engl.Transl.) 1, 36(1963)

40) A.A. Westenberg, N. de Haas — Twelfth Intern.Symp. on Combustion, S. 289, The Combustion Institute 1969

41) H. Niki, E. Daby, B. Weinstock — Twelfth Intern.Symp. on Combustion, S. 277, The Combustion Institute 1969

42)	R.J. Cvetanovic	Can. J. Chem. 33, 1684(1955)
43)	J.R. Kanofsky, O. Lucas, D. Gutman	Fourteenth Intern. Symp. on Combustion, S. 285, The Combustion Istitute 1973
44)	F. Pruss, I.R. Slagle, D. Gutman	J. Phys. Chem. 78, 662(1974)
45)	R.J. Cvetanovic	Can. J. Chem. 36, 623(1958)
46)	S. Jaffe, R.C.S. Grant	J. Chem. Phys. 50, 3477(1969)
47)	L.V. Avramenko, R.V. Kolesnikova	Adv. in Photochemistry, Vol. 2, 25(1964)
48)	R. Huie, R.E. Herron, D.D. Davis	J. Phys. Chem. 76, 3311(1972)
49)	A.A. Westenberg, N. de Haas	J. Chem. Phys. 46, 490(1967)
50)	K. Kirchner, N. Marget, C. Schmidt	Chem. Ing. Techn. 46, 661(1974)
51)	Janaf	Thermochemical Tables (1965)
52)	J. Calvert, I.N. Pitts	Photochemistry, J. Wiley, New York 1966
53)	S.W. Benson	Thermochemical Kinetics, J. Wiley, New York 1968
54)	M. Cowperthwite, S.H. Bauer	J. Chem. Phys. 36, 1743(1962)
55)	F. Zabel	Dissertation Göttingen 1971

Lebenslauf

Am 19. Juli 1946 wurde ich, Bernd Blumenberg, als Sohn des Zimmermannes Karl Blumenberg und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Peters, in Harlingerode (Harz) geboren.
Ich besuchte von 1953 - 1957 die Grundschule in Harlingerode, von 1957 - 1963 die Realschule in Oker und anschließend das Gymnasium (math.-nat. Zweig) in Bad Harzburg, an dem ich im Februar 1966 die Reifeprüfung bestand.
Vom 1.April 1966 bis 31.März 1968 war ich Soldat auf Zeit.
Im Sommersemester 1968 begann ich an der Georg-August-Universität Göttingen das Chemiestudium, das ich im Wintersemester 1968/69 in Erlangen fortsetzte, wo ich im Mai 1970 die Vordiplomprüfung ablegte. Zum Sommersemester 1971 kehrte ich nach Göttingen zurück.
Meine Diplomarbeit "Untersuchung der Reaktion zwischen Wasserstoffatomen und Methylamin" fertigte ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H.Gg. Wagner im Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen an.
Im Mai 1972 bestand ich die Diplomprüfung für Chemiker.
Anschließend befaßte ich mich mit Sauerstoffatomreaktionen in der Gasphase, insbesondere mit der direkten Bestimmung von Primärprodukten. Im Verlauf dieser Arbeiten entstand die vorliegende Dissertation.